TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

DU BLANCHIMENT

ET DE LA

TEINTURE DU COTON

SUIVI DU

DÉGOMMAGE ET DE LA TEINTURE

DE LA

RAMIE OU CHINA-GRASS

PAR

Adolphe RENARD

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'INDUSTRIE DE ROUEN

Ouvrage accompagné de figures dans le texte

Et d'un ALBUM de 83 échantillons

TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE

J. BAUDRY, ÉDITEUR-LIBRAIRE

15, Rue des Saints-Pères. — Même maison à Liège, rue Lambert-Lebègue, 19

1883

Tous droits réservés

J. 33. 6. 3. 2.

R.ª UNIVERSITÀ DI TORINO
Gabinetto di Chimica
F. PERGETTIC.

TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

DU BLANCHIMENT

ET DE LA

TEINTURE DU COTON

2264

Sc. III S. 623.1
RP3 170
UT01189817

TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

DU BLANCHIMENT

ET DE LA

TEINTURE DU COTON

SUIVI DU

DÉGOMMAGE ET DE LA TEINTURE

DE LA

RAMIE OU CHINA-GRASS

PAR

Adolphe RENARD
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'INDUSTRIE DE ROUEN

Ouvrage accompagné de figures dans le texte
Et d'un ALBUM de 83 échantillons

TEXTE

2264
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO
ISTITUTO DI CHIMICA FARMACEUTICA E TOSSICOLOGICA

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE
J. BAUDRY, ÉDITEUR-LIBRAIRE
15, Rue des Saints-Pères. — Même maison à Liège, rue Lambert-Lebègue, 19
1883

Tous droits réservés

CATTOLICA DEGLI STUDI DI MILANO

PRÉFACE

Les réactions colorées, auxquelles l'aniline peut donner naissance, furent observées, pour la première fois en 1835, par Runge, mais personne alors ne songeait à faire une application pratique de ces couleurs. La fugacité des nuances ainsi obtenues et la difficulté de se procurer de l'aniline semblaient, en effet, devoir être un obstacle insurmontable à leur emploi. Ce n'est qu'en 1856, à la suite des recherches de M. Hofmann sur les bases du coaltar, que M. W. H. Perkins isola pour la première fois, de l'aniline, une matière colorante capable d'être fixée sur tissus. A la suite de cette découverte, la fabrication des couleurs extraites du goudron de houille prit un rapide essor. Il nous suffira de citer les nombreux dérivés colorés auxquels donne naissance la rosaniline, la découverte de l'alizarine artificielle de MM. Græbe et Liebermann, des phtaleïnes par Baeyer et Caro, des couleurs azoïques et enfin la production de l'indigo par Baeyer qui, au point de vue théorique, constitue une des plus belles découvertes du siècle.

Les couleurs d'aniline furent très appréciées, dès leur apparition, par la diversité et la vivacité de leurs nuances. Elles présentaient cependant de graves inconvénients : elles étaient insolubles dans l'eau et s'altéraient rapidement à l'air et à la lumière ; elles étaient en outre d'un prix très élevé. C'étaient là de

graves difficultés qui en auraient limité l'emploi, mais que la science et l'industrie devaient bientôt surmonter. Grâce à l'habileté des fabricants, leur prix de revient s'est trouvé rapidement et considérablement diminué ; en les transformant en dérivés sulfacides, on a pu les rendre solubles, plus stables et enfin, si certaines de ces couleurs sont encore peu résistantes aux agents atmosphériques, il en a été créé de nouvelles présentant une solidité beaucoup plus grande et capables de lutter avantageusement avec les produits tinctoriaux naturels.

L'apparition de toutes ces nouvelles couleurs a fait subir une révolution complète à la teinture du coton. Dès le principe, l'industrie des toiles peintes à su tirer tout le parti possible de ces nouvelles inventions, mais la teinture du coton est restée à cet égard beaucoup en retard. Alors que les fabricants d'indiennes se mettaient rapidement au niveau de la science, les teinturiers n'avançaient qu'à pas lents dans cette voie du progrès.

C'est pourquoi, après avoir décrit les modes de fabrication de chaque couleur, après avoir indiqué sa constitution chimique et ses propriétés, nous avons exposé les méthodes les plus généralement usitées pour leur application sur les fibres de coton.

Nous avons été secondé dans cette tâche par deux de nos anciens élèves que nous sommes heureux de remercier ici ; M. André Henry, qui a bien voulu nous prêter son concours pour toute la partie technique de ce travail ; et M. Georges Duputel, auquel nous sommes redevable de nombreux renseignements sur la teinture des cotons en laine. Cette fabrication est devenue aujourd'hui une industrie très prospère, grâce

à l'usage de plus en plus grand que l'on fait de ces cotons dans l'industrie drapière.

Je ne terminerai pas sans adresser tous mes remerciements à M. A. Berthet, dont la compétence dans toutes les questions relatives à la Ramie, m'a été d'un grand secours dans l'étude de ce textile, appelé à fournir un nouvel élément de richesse à notre industrie nationale.

TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LA

TEINTURE DU COTON

CHAPITRE I

BLANCHIMENT

Les principes du blanchiment moderne diffèrent peu de ceux établis par Berthollet qui, le premier en 1784, fit connaître l'action destructive exercée par le chlore sur les matières colorantes. Depuis cette époque et malgré les progrès de la science, les agents chimiques employés sont restés les mêmes. Le seul perfectionnement important a été réalisé en 1827 par l'emploi du savon de colophane, mais encore n'en fait-on usage que pour les tissus destinés à l'impression ; le blanchiment des cotons en écheveaux n'a pas eu à l'employer. Il suffit, en effet, pour les cotons filés d'obtenir un blanc parfait, sans se préoccuper s'il reste à la surface de la fibre certaines matières résineuses, que le savon de colophane ferait disparaître. Ces matières étrangères sont ici sans inconvénient, mais, dans la fabrication des toiles imprimées, elles peuvent donner lieu à des accidents, par la propriété qu'elles ont de fonctionner comme mordants, d'attirer la matière colorante des bains de teinture et de rendre par suite presqu'impossible l'obtention de fonds blancs dans certains articles. Les cotons filés, une fois blanchis, devant toujours rester blancs, ces accidents ne sont donc pas à re-

douter. D'un autre côté, si ces mêmes cotons sont destinés à la teinture, celle-ci devant être appliquée d'une façon uniforme sur toute la surface de l'écheveau, la propriété des fibres d'attirer la matière colorante sera non pas un inconvénient, mais plutôt un avantage. Aussi presque toutes les teintures se font-elles sur cotons simplement débouillis à l'eau, il n'y a que pour quelques nuances très claires qu'on les blanchit préalablement, non pas alors pour éliminer les matières étrangères fonctionnant comme mordants, mais simplement pour faire disparaître la teinte jaune, qui pourrait altérer ou modifier les nuances que l'on se propose d'obtenir. Le blanchiment des cotons en écheveaux est donc relativement très simple et peut se résumer dans les opérations suivantes : un traitement alcalin et un passage en chlore, suivi d'un passage en acide.

Le coton, tel qu'il arrive à la blanchisserie au sortir de la filature, est recouvert de diverses substances étrangères ; les unes, inhérentes à la fibre végétale, telles que des matières grasses et résineuses et une matière colorante qui, chez certains cotons comme les cocanadah, leur donne une teinte jaune très prononcée ; les autres, provenant des opérations de la filature, telles que taches d'huile et impuretés de toute sorte que le fil a ramassées pendant le cours de sa fabrication.

La première opération à faire subir au coton est de le débarrasser des corps gras qui le recouvrent et qui pourraient entraver l'action ultérieure des agents décolorants. Pour cela on le fait bouillir quelques heures dans une lessive de soude plus ou moins alcaline. Les matières grasses se trouvent saponifiées, deviennent solubles et sont ainsi éliminées avec les lessives épuisées. On peut alors procéder à la décoloration par une immersion du coton, pendant quelques heures, dans une solution étendue de chlorure de chaux.

Diverses opinions ont été émises sur l'action décolorante du chlore.

D'après Wagner, le blanchiment serait dû à de l'oxygène naissant ou ozone produit par la réaction du chlore sur l'eau. L'ozone, en effet, est un décolorant énergique ; ainsi il suffit de plonger quelques instants un tissu écru dans une atmosphère d'air ozoné pour le voir blanchir, mais la formation de l'ozone, par l'action du chlore ou du chlorure de chaux sur l'eau, est loin d'être démontrée. Sans admettre la formation d'ozone, on a encore émis l'hypothèse que le chlore pouvait se combiner à l'hydrogène de la matière colorante pour former de l'acide chlorhydrique, ou se substituer à cet hydrogène, pour donner naissance à des composés chlorés incolores, ou même encore décomposer l'eau, en dégageant de l'oxygène capable de brûler la matière colorante ou de se combiner avec elle pour former une substance incolore ou soluble dans l'eau ou les alcalis.

Enfin, d'après Kolb (1), le blanchiment serait dû à une décomposition du chlorure de chaux par la matière colorante qui, s'emparant de son oxygène, le transformerait en chlorure de calcium ; il a constaté en outre que, contrairement aux opinions généralement admises, l'acide carbonique de l'air n'est d'aucune utilité dans le blanchiment, que la décoloration se fait soit à la lumière diffuse, soit dans l'obscurité et qu'elle a lieu sans le moindre dégagement de gaz et en l'absence de toute trace d'air. Enfin, d'après lui, le chlorure de chaux n'agit que comme oxydant à la façon des permanganates, de l'acide chromique, de l'eau oxygénée.

Lessivage. — Il existe, pour cette première opération, deux genres d'appareils, les uns dits à basse pression ou à air libre, les autres à haute pression.

Les appareils à basse pression (fig. 1) se composent d'une vaste cuve pouvant contenir 1,000 à 2,000 kilog. de coton, revêtue intérieurement d'une couche de ciment. A sa partie inférieure se trouve un double fond percé de trous, au cen-

(1) *Moniteur scientifique*, 1868, p. 551 et 996.

tre duquel est fixé verticalement un tube, muni à sa partie supérieure d'une soupape ou chapiteau, par lequel la lessive se répand sur le coton. Au-dessous du double fond est un

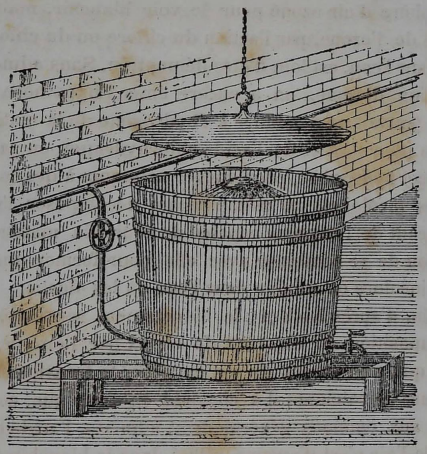


Fig. 1. — Cuve à débouillir à basse pression.

serpentin de vapeur pour porter le liquide à l'ébullition. Le système de chauffage à feu nu, encore employé dans quelques blanchisseries, est aujourjourd'hui à peu près complètement abandonné. Avant d'introduire le coton dans la cuve, on dispose sur le double fond, soit un lit de cailloux, soit des bâtons, afin de faciliter l'écoulement de la lessive ; on y range alors le coton, lit par lit, en ayant soin de coucher au-dessus de chacune des pentes les ficelles qui les relient, afin de pouvoir les relever aisément. Tout le coton étant ainsi empilé dans la cuve, on le charge de bâtons ou de pierres pour l'empêcher de se soulever, puis on y fait couler la lessive de débouillage de façon à le recouvrir complètement. On ferme la chaudière avec son couvercle, puis, ouvrant le robinet de vapeur, on porte le liquide à

l'ébullition. Sous l'influence de la pression développée sous le double fond, la lessive s'échappe par le tube central et se déverse, par le chapiteau, sur toutela surface supérieure des pentes de coton, puis retombe, en les traversant, dans les parties les plus basses de la cuve où elle se réchauffe, remonte encore sous l'action de la vapeur, pour continuer ce mouvement de va et vient pendant tout le temps de l'opération qui doit être de huit heures.

Quant à la composition des lessives, elle varie suivant la nature et la couleur naturelle du coton mis en œuvre. En général, pour 100 kilog. de coton, on emploie de 3 à 4 kilog. de sel de soude ou d'un mélange parties égales de sel de soude et de cristaux de soude ; pour les cotons très colorés, on fait usage de lessive caustique obtenue avec un mélange de 3 à 4 kilog. de cristaux de soude et 1 kilog. de chaux vive.

Le débouillage terminé, on fait écouler, par un tuyau de vidange, les lessives épuisées qui ont acquis une teinte rouge brun, puis on fait arriver sur le coton un courant continu d'eau froide, pour le *dérougir*, pendant environ deux heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'eau sorte claire. On vide alors la cuve et on en retire le coton qui n'a, en général, rien perdu de sa nuance ; l'action de la lessive n'ayant eu du reste pour but que d'éliminer les matières grasses qui auraient entravé l'action ultérieure des agents décolorants.

Ce genre de cuves à basse pression est encore aujourd'hui le plus généralement employé, quoiqu'il offre cependant quelques inconvénients. Il peut arriver, en effet, que la lessive, en formant de petits canaux dans la masse du coton, n'exerce sur lui, au moins en certains endroits, qu'une action incomplète ; en outre, comme la saponification des corps gras ou résineux, qu'on a précisément en vue d'éliminer, s'effectue d'une façon beaucoup plus lente à la pression ordinaire qu'à haute pression, l'opération nécessite une durée plus grande qu'avec les appareils qu'il nous reste à décrire.

L'appareil à débouillir les écheveaux à haute pression (fig. 2), se compose d'une chaudière en tôle, pouvant résister à une pression de 4 ou 5 atmosphères, fermée à sa partie supérieure par un couvercle à charnière, maintenu pendant l'opération par des boulons de serrage.

A la base de la cuve se trouve un double fond en bois sur lequel on dispose les pentes de coton. Quant à la circulation de la lessive, elle s'effectue à l'aide d'une petite pompe centrifuge qui, l'aspirant par la base, la refoule par la partie supérieure de la chaudière où se trouve une petite turbine qui la distribue très régulièrement sur toute la surface du coton. Enfin, sur son parcours, la lessive est réchauffée par un courant de vapeur qui la maintient à une pression constante de 2 ou 3 atmosphères.

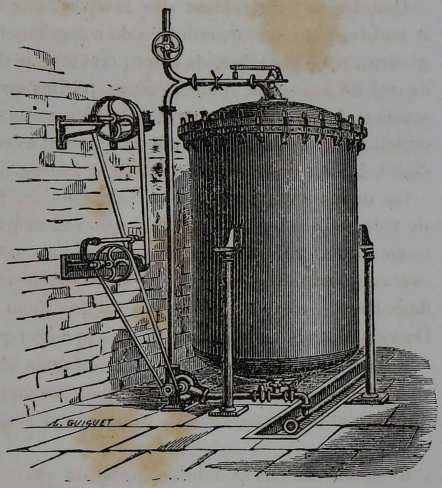


Fig. 2. — Appareil à débouillir à haute pression, de MM. Tulpin frères.

L'avantage de ces débouillages sous pression consiste surtout dans une rapidité plus grande de l'opération, qui peut être exécutée en cinq ou six heures au lieu de huit et aussi en ce que la circulation de la lessive, s'effectuant au moyen d'une pompe, peut commencer dès l'introduction de la vapeur, c'est-à-dire bien avant que toute la masse du liquide soit portée à l'ébullition.

Chlorage. — Cette opération s'effectue dans des cuviers en bois, généralement revêtus à l'intérieur d'une couche de ciment ou d'un pavage cimenté, portant à leur partie inférieure, à 20 ou 30 centimètres du fond, un double fond en bois percé de trous sur lequel on dispose les pentes de coton, comme dans l'opération précédente. Autrefois, à la partie supérieure de la cuve se trouvait un orifice par lequel on introduisait un tuyau de plomb recourbé sur lui-même, servant de siphon, plongeant dans la cuve à dix centimètres du fond, et par lequel le liquide s'écoulait dans un baquet placé près du cuvier. A l'aide d'une casserole en cuivre, appelée *casse*, l'ouvrier versait alors, sur les cotons, le chlore à mesure qu'il s'écoulait dans le baquet. Ce procédé présentait un grave inconvénient, si le chlore en effet n'était pas réparti bien uniformément sur toute la surface de la cuve, le blanchiment était inégal et, en certains endroits, le coton pouvait se trouver brulé. Aujourd'hui, ce procédé est abandonné; la cuve a conservé sa même forme (*fig.* 3.), mais, au centre du double fond, se trouve une pompe en bois, à clapet de plomb ou de gutta-percha, mue mécaniquement, qui va puiser la solution de chlore à la base du cuvier et la déverse par quatre tubulures en plomb sur la surface du coton. Les cotons étant empilés

Fig. 3. — Cuve à passer les cotons en chlore ou en acide.

dans la cuve, et maintenus à leur surface par des bâtons pour les empêcher de se soulever, on y en voie d'abord, de façon à les immerger complètement, de l'eau de chlore provenant d'une opération précédente et marquant environ 1/2 °B. On met la pompe en marche, puis on ajoute une solution concentrée et claire de chlorure de chaux en quantité suffisante pour amener tout le liquide à marquer 3/4°, 1°, ou 1° 1/2 au plus si les cotons sont très colorés. Du chlorurede chaux en solution concentrée, se trouvant aujourd'hui dans le commerce, c'est de lui dont on fait généralement usage, mais, si on le prépare soi-même, on doit apporter une grande attention à n'employer qu'un liquide bien clair, ne renfermant pas de particules de chlorure solide en suspension. La durée du chlorage est de trois heures ; au bout de ce temps, on ouvre un robinet de vidange et l'eau de chlore, en partie épuisée, s'écoule dans un petit bassin d'où elle est reprise par une pompe qui l'envoie dans une seconde cuve pour une nouvelle opération. En même temps on fait couler sur le coton un courant d'eau continu afin d'éviter que les écheveaux imprégnés de chlore ne subissent le contact de l'air. Quant la seconde cuve est pleine, on perd les eaux de lavage, qu'on laisse écouler à la rivière, et quand elles ne possèdent plus aucune odeur de chlore on procède à l'acidulage.

En dehors des appareils que nous venons de décrire pour le passage des écheveaux en chlore, il en existe encore d'un autre système, basés sur le même principe que l'appareil à débouillir sous pression que nous avons décrit précédemment, c'est-à-dire dans lesquels la circulation du liquide est effectuée à l'aide d'une pompe centrifuge. A cet effet le cuvier en bois (*fig.* 4.) qui contient les écheveaux, se trouve disposé au-dessus d'un bassin contenant le liquide à injecter. Ce dernier, pris par une pompe centrifuge, est refoulé au-dessus des cotons à blanchir sur lesquels il se déverse par une large pomme d'arrosoir, puis de là retombe, par un

orifice, dans le cuvier inférieur, de façon à fournir une circulation continue.

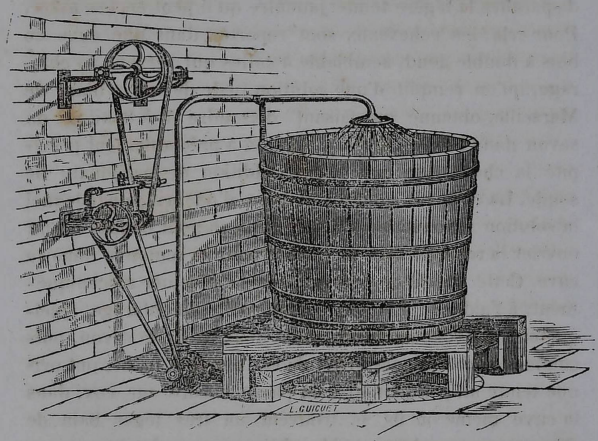


Fig. 4. — Cuve à passer les cotons en chlore ou en acide, de MM. Tulpin frères

Acidulage. — Cette opération a pour but de décomposer les dernières traces de chlorure de chaux qui peuvent encore imprégner les fibres de coton et dissoudre en même temps la matière colorante, modifiée par le chlore, que l'eau n'a pas entraînée. Les cotons, restés dans le cuvier, sont, dans ce but, soumis à l'action d'un bain faible d'acide sulfurique ou chlorhydrique à 1° B que l'on fait circuler pendant trois heures. Au bout de ce temps, on fait écouler le bain par le tuyau de vidange, puis on coule de l'eau sur le coton pendant deux heures pour bien éliminer tout l'acide. Les écheveaux sont ensuite retirés de la cuve et lavés à l'eau courante, soit à la main, soit plus généralement à l'aide de l'une des machines à laver que nous décrirons plus loin.

Pour les blancs ordinaires, le blanchiment est alors terminé et il n'y a plus qu'à faire subir aux écheveaux l'opération de l'azurage.

Mais pour les grands blancs, le coton, après son lavage, doit encore être passé dans un bain de savon destiné à faire disparaître la légère teinte jaunâtre qu'il peut encore avoir. Pour cela, les écheveaux sont reportés dans une cuve en bois à double fond, semblable à celles qui servent au chlorage, qu'on remplit d'une solution tiède de savon blanc de Marseille, obtenue en faisant dissoudre 7 à 8 kilog de savon dans 100 litres d'eau dont on a préalablement précipité la chaux par une légère addition de carbonate de soude. La cuve est munie à sa base d'un orifice par lequel la solution savonneuse s'écoule dans un petit baquet où un ouvrier la reprend avec un puchot pour la remettre dans la cuve. Cette opération pourrait aussi s'effectuer mécaniquement, à l'aide de pompes, comme celle du chlorage. Quelquefois on donne successivement deux bains de savon, puis comme les cotons, par l'effet de ces derniers bains, ont pris une teinte un peu jaunâtre, on passe encore sur eux, dans la cuve même où ils se trouvent, un très léger bain de chlore pour en achever le blanchiment, et on les lave.

Enfin, dans certains ateliers, on se contente de passer le coton à la main dans un bain de savon à 3 kilog. de savon blanc de Marseille pour 20 litres d'eau chaude. On tord chaque mateau le plus uniformément possible et on le laisse dans cet état sans le laver.

Azurage. — Ces opérations terminées, les cotons, soit qu'ils aient été traités en vue d'obtenir des blancs ordinaires ou des grands blancs, n'ont plus qu'à être soumis à l'*azurage*. Pour cela on les passe à la main dans un bain d'azur, obtenu en délayant dans de l'eau, seule ou additionnée d'un peu de savon ou de sel de soude, une certaine quantité d'outremer, dont la proportion varie avec la nuance à obtenir. On tord bien également de façon à répartir la matière colorante aussi uniformément que possible sur toutes les fibres, puis on porte les cotons à l'essoreuse et de là au séchoir. Le bleutage à l'outremer a l'avantage d'être complètement solide à la lumière, le défaut qu'il présente parfois de jaunir

avec le temps peut être écarté par l'addition au bain d'azurage d'un peu de sel de soude. On emploie encore quelquefois pour l'azurage, des solutions de carmin d'indigo, ou de bleu d'aniline ; ce dernier est meilleur marché, mais présente l'inconvénient de disparaître rapidement sous l'influence de la lumière. Pour les blancs mats, on supprime l'azurage et aussitôt leur blanchiment, qui a été effectué comme celui des grands blancs, terminé, on les essore et on les sèche.

La couleur *crême* qui peut être considérée comme un véritable déblanchi en jaune, est aussi généralement faite par les blanchisseurs sur des cotons blanchis. C'est en effet une opération analogue à celle de l'azurage ; au lieu de donner au coton une teinte bleue pour masquer sa nuance jaune, on augmente au contraire cette dernière de façon à obtenir un ton voisin de celui des étoffes écrues, moins la teinte grise qu'elles possèdent et qu'on a fait disparaître par le blanchiment. Pour arriver à ce résultat, on se contente souvent de passer les cotons en ocre jaune, exactement comme on les passe en outremer ; mais on arrive à de meilleurs résultats par une immersion de quelques instants dans un bain très étendu de rocou. On peut aussi faire usage de couleurs d'aniline, telles que le jaune d'or ou l'orangé, mais, vu la rapidité avec laquelle ces couleurs se fixent, on doit faire usage de bains froids et très étendus.

Dans beaucoup de blanchisseries, le séchage s'effectue sous des hangards en hiver et dehors sur des perches en été. On commence cependant, dans plusieurs ateliers, à faire usage de machines à sécher à air chaud, dans le genre de celles que nous décrirons plus loin. L'avantage de ces appareils est surtout sensible en hiver en ce qu'ils permettent de travailler beaucoup plus rapidement et qu'ils évitent de salir le coton, comme cela a lieu sous les hangards, lorsque les écheveaux y séjournent plusieurs jours, en recueillant à leur surface toutes les poussières de l'atmosphère.

En dehors du procédé de blanchiment au chlorure de

chaux, diverses méthodes ont encore été proposées, mais s'appliquant plutôt aux tissus de coton qu'aux cotons en écheveaux ; comme en outre elles n'ont pas reçu, jusqu'à présent, de sanction suffisante de l'expérience, nous n'avons pas cru devoir les relater ici. Tels sont, par exemple, les procédés de M. Richard Meyer et de M. Grothe au silicate de soude, de MM. Tessié du Motay, Rousseau et Marechal au permanganate de soude, de M. Hodges à l'hypochlorite de magnésie.

Ces différents procédés et ceux que l'on pourra encore inventer auront du reste de grandes difficultés pour être adoptés par l'industrie, car il sera toujours difficile de remplacer un corps aussi actif et aussi peu coûteux que le chlorure de chaux.

Antichlore. — On désigne sous ce nom diverses substances qui ont été proposées en vue de détruire les dernières traces de chlore et d'acide dont, après l'acidulage, les cotons pourraient encore se trouver imprégnés par suite d'un lavage incomplet.

On a d'abord proposé, dans ce but, une solution étendue d'hyposulfite de sodium. Plus tard M. J. Kolb a conseillé l'emploi d'une solution au 1/1000^{m} d'ammoniaque, soit 500 grammes d'ammoniaque par 100 kilog de coton ; cet agent est évidemment préférable à l'hyposulfite, car il absorbe tout à la fois le chlore et les dernières traces d'acide et ne donne pas lieu, comme ce dernier, à un dépôt de soufre sur les fibres. Enfin comme antichlores, il faut encore citer l'azotite de sodium qui a été proposé par M. Lieber et le bisulfite de sodium dont l'emploi a été préconisé par M. Schuchardt et qui parait être celui qui donne les meilleurs résultats ; on prépare une solution de 500 gr. de ce sel par 1000 litres d'eau, on y passe le coton blanchi qu'il n'y a plus ensuite qu'à laver à l'eau courante. Mais de tous ces procédés, aucun, jusqu'à présent, n'a reçu d'application sérieuse en industrie.

Encollage. — Cette opération s'effectue assez souvent

dans les blanchisseries, mais alors seulement sur des cotons blancs destinés au tissage. Les colles dont on fait usage sont préparées avec de la gélatine ou de l'amidon.

L'encollage à la gélatine est le plus énergique, il communique aux fils une certaine raideur et est surtout employé pour les chaînes et trames destinées au tissage à la main. Les cotons devant subir cette opération doivent d'abord être séchés ou au moins très fortement essorés, puis sont passés dans une solution de gélatine préparée en faisant dissoudre 8 à 9 kilogrammes de gélatine dans 1000 litres d'eau, quantité nécessaire pour l'encollage de 100 kilog. de coton, à laquelle on ajoute pour l'azurage une certaine quantité d'outremer. L'opération s'effectue dans une cuve en bois doublée de zinc, ayant la forme d'un cône tronqué, d'environ $1^{m},20$ de longueur, sur $0^{m},50$ de profondeur et autant de largeur. A sa partie supérieure se trouvent deux crochets dont l'un est fixe et dont l'autre peut être mis en mouvement à l'aide d'une manivelle. Un tuyau de vapeur permet de maintenir la température du liquide vers 70°. Quand l'écheveau est bien imbibé de colle, on le suspend aux deux crochets établis sur la cuve, au-dessus de laquelle il se trouve ainsi fortement exprimé par le mouvement imprimé à la manivelle. Pour l'encollage des cotons destinés au tissage mécanique, on fait usage de colles moins fortes dont la concentration varie du reste suivant les usages auxquels on les destine.

Les encollages à l'amidon se font exactement de la même façon, mais à une température plus basse, 30 à 40 degrés au plus, ce qui permet de se dispenser de l'emploi du serpentin.

Les proportions employées varient de 4 à 8 kilogrammes d'amidon pour 100 litres d'eau suivant le n° du coton, en ayant soin toutefois d'observer que la quantité d'amidon, nécessaire à l'encollage des fils destinés au tissage à la main, doit être double de celle, employée pour les fils destinés au tissage mécanique.

De la préparation à faire subir aux cotons bruts non filés.

La teinture des cotons bruts non filés ou cotons en laine a pris, depuis quelque temps, une extension considérable qui, chaque jour, tend à devenir plus importante et a donné lieu à une industrie aujourd'hui très prospère.

La principale cause du développement de ce genre de teinture doit être attribuée à l'usage de plus en plus grand que l'on fait du coton dans l'industrie drapière. Quoiqu'il soit impossible d'évaluer la quantité de coton qui, chaque année, entre dans la confection des draps à bon marché, on peut cependant s'en rendre compte, au moins approximativement, en évaluant à environ 15 0/0 la teneur moyenne en coton de la plupart des draps ordinaires. Cette proportion est même quelque fois beaucoup plus considérable et peut atteindre jusqu'à 50 et 60 0/0, comme cela se présente dans certaines étoffes destinées à l'exportation.

L'emploi du coton dans la draperie a éprouvé, dans le principe, des obstacles assez sérieux à cause de la difficulté d'obtenir des nuances solides au foulon et pouvant résister aux mêmes traitements que les laines teintes. De tout temps en effet, on a fabriqué des fils laine et coton, mais l'usage de ces filés ne commença à prendre le développement auquel il est arrivé aujourd'hui que depuis l'invention des noirs solides à l'aniline.

On a essayé à plusieurs reprises d'éviter la teinture toujours assez difficile des cotons non filés, en teignant, soit après la filature, soit après le tissage, mais on n'a jamais pu obtenir, dans ces conditions, des nuances aussi unies qu'en faisant des mélanges à la carde des deux matières textiles, teintes séparément. En outre, comme les fibres végétales s'altèrent assez facilement par les bains acides d'une certaine concentration et surtout à une température assez élevée, et, comme précisément, les mordants employés pour la laine, sont en général acides et doivent

être appliqués à une température voisine de 100°, il en résulte, que lorsqu'on veut effectuer la teinture de fils melangés, laine et coton, ce dernier se trouve assez fortement attaqué et perd une grande partie de sa force.

En teignant au contraire les deux fibres séparément, on peut appliquer à chacune d'elles les procédés de teinture qui leur conviennent et n'altèrer ainsi en aucune façon leur résistance propre.

En dehors de la draperie qui constitue le principal débouché des cotons en laine et qui exige toutes couleurs grand teint, diverses autres industries en font encore usage, parmi lesquelles nous pouvons citer la fabrication des ouates de couleur et surtout la bonneterie qui annuellement en consomme des quantités considérables.

La teinture des cotons non filés qui, a première vue, semble une opération facile, demande cependant des soins tout particuliers, et la difficulté d'obtenir des nuances bien uniformes dans les différentes parties du produit mis en œuvre, devient quelquefois un obstacle sérieux qu'il est impossible de vaincre. Ces inégalités proviennent souvent d'un débouillage incomplet; mais si cet inconvénient peut être évité, il n'en est pas de même de la présence de cotons non mûrs qui refusent absolument de prendre toute espèce de couleur. Pour arriver à de bons résultats il faut d'abord faire subir au coton certaines opérations mécaniques destinées à le rendre plus apte à recevoir la teinture.

Nettoyage à sec. — Cette première opération n'a pas seulement pour but d'éliminer les matières étrangères qui se trouvent dans le coton, mais encore d'ouvrir toutes ses parties et de les rendre plus perméables à l'action de la lessive de débouillage. C'est là un point important et auquel on ne saurait apporter trop de soin.

Les machines dont on fait usage pour ce travail sont les mêmes que celles employées dans les filatures (loup ou déchireuse, perroquet horizontal, batteur, ouvreuse etc...) Suivant la nature des matières à teindre, on se sert de la

machine la plus convenable pour ouvrir entièrement le coton.

Débouillage. — Cette opération à pour but d'enlever les matières étrangères solubles, d'imbiber uniformément les fibres et de les rendre plus aptes à recevoir la teinture. Elle s'effectue comme le débouillage des cotons filés et dans les mêmes cuves à circulation, en faisant usage, soit d'eau pure, soit d'eau légèrement alcaline ce qui même devient indispensable lorsqu'on opère sur des déchets gras. Après six heures d'ébullition, on laisse écouler l'eau que l'on remplace par de l'eau pure afin d'éliminer les dernières traces d'alcali et l'on peut alors retirer les cotons de la cuve pour les porter à l'essoreuse. Assez souvent, on profite du passage du coton dans cet appareil pour lui donner un second lavage. A cet effet on dispose au-dessus de la turbine un fort robinet d'eau ; quand, par la force centrifuge, la majeure partie de l'eau, qui imprégnait le coton, a été éliminée, on ouvre le robinet pour l'imbiber de nouveau, on remet l'appareil en marche et en repétant deux ou trois fois la même opération on effectue, d'une façon très rapide, le lavage complet de toute la partie de coton contenue dans l'essoreuse.

Echiquetage. — Le coton après avoir subi les opérations du débouillage et du turbinage, se trouve réuni en pelotes serrées plus ou moins volumineuses qui, dans cet état, ne pourraient recevoir également la teinture dans toutes leurs parties. Il est donc de toute nécessité d'ouvrir ces pelotes, soit à la main, soit mécaniquement et c'est cette opération qui a reçu le nom d'échiquetage. L'échiquetage à la main donne de bons résultats, mais il est long et par suite très dispendieux. A Elbeuf, dans certains ateliers, ce travail est payé 8 fr. des 100 kilogrammes, or, en supposant un salaire journalier de 3 fr., une ouvrière ne peut donc produire plus de 37 kilogrammes par jour. Il y a donc avantage à faire usage de machines et le loup des filatures de laines peut très bien être employé à cet effet ; il donne de très bons

résultats et permet de réaliser une grande économie de temps et d'argent.

Avec cet appareil un homme peut aisément échiqueter 600 kilogrammes de coton mouillé, dans une journée, travail pour lequel, en opérant à la main, il aurait fallu employer plus de 16 femmes.

Dans tous les cas, l'échiquetage terminé, le coton est prêt à recevoir la teinture qui s'effectue, en général, par les mêmes méthodes que celles employées pour les cotons filés. Cependant, dans certains cas, il est nécessaire, lorsque les bains de mordançage sont un peu nombreux, de soumettre le coton à un second échiquetage avant de le teindre ; on obtient ainsi des nuances plus unies, mais, d'un autre côté, il faut aussi éviter les échiquetages trop fréquents qui brisent et dénaturent la fibre et donnent de grandes difficultés à la filature.

Enfin, au point de vue de la teinture, il est à observer ce fait, que l'expérience a démontré, qu'il faut environ 33 0/0 de matière colorante en plus pour obtenir, sur cotons bruts, la même nuance que sur cotons filés.

CHAPITRE II

DES MACHINES ET APPAREILS

EMPLOYÉS DANS LA TEINTURE DES COTONS

Machines à laver

Autrefois les écheveaux se lavaient à la main. Cette méthode est aujourd'hui à peu près complètement abandonnée et on ne fait plus usage que de machines à laver mécaniquement, dont il existe plusieurs systèmes qui représentent tous, plus ou moins parfaitement, les mouvements qu'opérait dans ce travail la main de l'homme.

Lorsque l'ouvrier, debout dans le baquet à moitié enfoncé dans le sol et établi au bord de la rivière, effectuait le lavage d'un écheveau de coton, il commençait par lui donner un mouvement de va et vient dans l'eau, puis, le prenant dans une autre position, il répétait la même opération, de façon à présenter successivement à l'action du liquide toutes les parties du fil. Or il est facile d'obtenir les mêmes résultats mécaniquement, aussi les machines à laver reposent-elles à peu près toutes sur le même principe : donner un mouvement de va-et-vient horizontal à une série de bobines tournant sur elles-mêmes et sur lesquelles sont disposées les pentes de coton. Le lavage s'effectue ainsi beaucoup plus régulièrement et avec une économie considérable de main d'œuvre et de temps.

LAVEUSE DE RIETKLY. — Cette machine est encore aujourd'hui la plus employée dans tous les ateliers de teinture. Dans le modèle, construit chez MM. Tulpin frères de Rouen (*fig.* 5.), les écheveaux sont placés sur des bobines en cuivre, passées sur un axe supporté par une seule extrêmité et recevant le mouvement à

imprimer à la bobine. Celles-ci ayant une extrémité complétement libre, on peut y passer les écheveaux et les en retirer en marche et sans arrêt. Deux mouvements leur

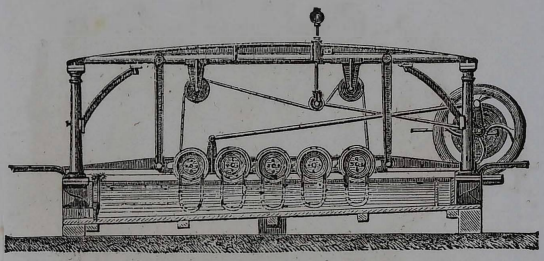


Fig. 5. — Machine à laver horizontale.

sont donnés, celui d'agitation ou de va-et-vient général, produisant le lavage des échevaux ; celui circulaire, particulier à chaque bobine pour présenter au lavage toutes les parties d'un écheveau. Dans ce système, un ouvrier peut desservir de cinq à sept bobines formant un seul compartiment. Si le nombre est considérable, il faut deux compartiments dont le service est fait par deux ouvriers. Avec cette machine un ouvrier peut laver environ 1.500 kilogrammes de coton par jour.

LAVEUSE CIRCULAIRE DE MM. TULPIN DE ROUEN. (fig. 6.) — Cette laveuse se compose d'une cuve circulaire dans laquelle coule un courant d'eau continu. Les bobines, destinées à recevoir les écheveaux, sont adaptées à l'extrémité d'un axe qui reçoit, d'un mécanisme central, un mouvement de va-et-vient et un mouvement rotatif sur lui même, comme dans la laveuse précédente, et, en outre, un mouvement circulaire général ramenant chaque bobine à son point de départ, après lui avoir fait parcourir tout le développement de la cuve. Les écheveaux commencent ainsi à se laver au point de la sortie de l'eau utilisée au lavage et on les retire dans l'eau propre, c'est-à-dire à l'endroit où se fait l'alimentation, ce qui réalise un véritable lavage méthodi-

que. Deux ouvriers suffisent pour entretenir l'appareil et peuvent laver, par jour, environ 3500 kilogrammes de

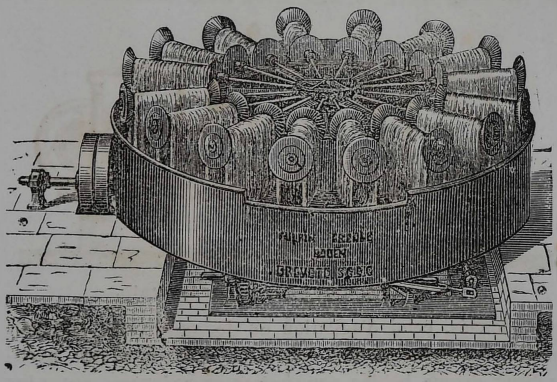


Fig. 6. — Machine à laver circulaire.

coton avec 12 bobines et 4500 kilogrammes avec 16 bobines.

Essoreuses.

Ces appareils, encore appelés turbines ou hydro-extracteurs, sont destinés à extraire des écheveaux la majeure partie de l'eau dont ils sont imprégnés au sortir du lavage et à rendre ainsi leur dessication beaucoup plus rapide. Il en existe un assez grand nombre de systèmes qui ne diffèrent en général que par la disposition du mécanisme employé pour mettre l'appareil en mouvement ; l'organe essentiel est toujours un panier circulaire en cuivre de $0^m,80$ à $1^m,50$ environ de diamètre, percé de trous ou mieux formé de fils continus, également en cuivre, qui, laissant entre eux plus d'espace pour l'écoulement de l'eau, permettent de faire fonctionner l'appareil avec une vitesse moins grande. Dans tous les cas, le mouvement est donné à ce panier par un mécanisme convenable placé, soit au-

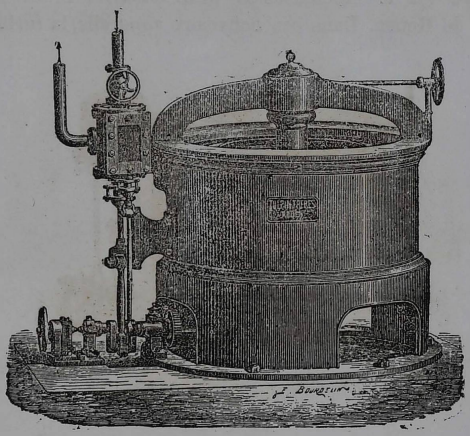


Fig. 7. — Essoreuse.

dessus, soit au-dessous de l'appareil ; cette dernière disposition est en général préférable comme donnant plus de sécurité contre les taches d'huile et présentant une plus grande facilité pour le chargement et le déchargement, Telles sont les essoreuses de MM. Tulpin frères dont la commande est faite par en dessous, soit par friction et courroie motrice, soit par moteur à vapeur adhérent (*fig.* 7.) L'application de ce moteur présente l'avantage de permettre de n'arriver à la vitesse normale que progressivement, il rend en outre la machine indépendante et permet son fonctionnement dans toutes conditions et à toute heure de la journée.

Les essoreuses construites chez MM. Pierron et Dehaitre de Paris présentent à peu près les mêmes dispositions. La fig. 8 montre un spécimen des hydro-extracteurs les plus généralement construits par ces habiles mécaniciens.

Une heureuse modification a encore été apportée dans la

construction des essoreuses par MM. Manlove, Alliot, Fryer et Cie de Rouen. Dans ces nouveaux appareils, la turbine,

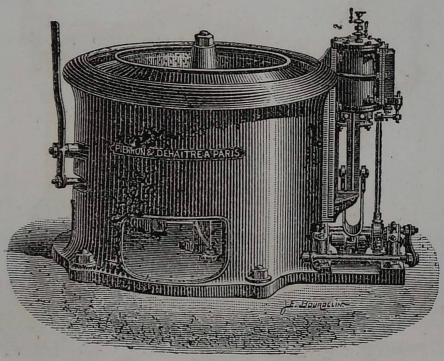


Fig. 8.

aisant office de volant, est commandée directement sur l'arbre du panier (sans cônes de friction) par une petite machine à vapeur, fonctionnant à une vitesse de 800 à 1000 tours par minute. On évite ainsi toute transmission de mouvement et, en outre, tout l'appareil reposant sur trois boulets, n'a pas besoin de fondations ce qui permet de le transporter facilement d'un endroit à un autre, ou même de l'installer sur un plancher ou à un étage.

Dans tous les appareils que nous venons de décrire, il est indispensable, pour en opérer le chargement, de retirer les écheveaux de coton, des bâtons sur lesquels ils sont suspendus. M. Corron à cherché à éviter ce travail par l'emploi d'un nouveau système d'essoreuse, auquel il a donné le nom d'*essoreuse à fil droit*. Cet appareil se compose d'un plateau circulaire horizontal, muni à son centre d'un arbre vertical destiné à le mettre en mouvement. Les écheveaux, tout mouillés, sont disposés par couches successives sur ce plateau avec leurs bâtons ou lisoirs que retiennent des montants verticaux disposés autour de l'arbre. L'appareil

étant mis en mouvement, chaque fil obéissant à la force centrifuge, reprend sa place dans l'écheveau en même temps que l'eau, s'échappant dans la longueur du fil, le force à se redresser.

On évite ainsi les opérations du dressage et du remettage en bâtons. En outre, le chargement de cette essoreuse étant des plus faciles, on évite les rotations irrégulières qui amènent toujours des frais de réparation.

Enfin, citons encore un dernier système d'essoreuse qui présente cette particularité de pouvoir servir à deux fins, c'est-à-dire à laver et à essorer tout à la fois les écheveaux (1).

L'appareil se compose d'un arbre horizontal sur lequel sont fixées des barres mobiles parallèles à l'axe. Les écheveaux sont engagés sur ces barres qui sont mues par un mécanisme spécial de façon à ce que toutes les parties d'un écheveau subissent l'action de la laveuse. Si l'on fait mouvoir l'appareil, les écheveaux plongent dans un réservoir placé en dessous, puis vont frapper contre les palettes d'une roue placée en face de l'appareil et animée d'un mouvement inverse, et tel que, chaque passage d'écheveau correspond au passage d'une palette ; les écheveaux battus vont à nouveau se plonger dans le réservoir et on continue l'opération jusqu'à nettoyage complet. Quand il s'agit d'essorer, on recule la roue à palettes et on fait fonctionner la machine à plus grande vitesse et sans introduire de liquide dans le réservoir inférieur ; l'appareil, qui est généralement fermé, agit à l'instar d'une fronde.

Appareils à mordancer.

Le mordançage des écheveaux de coton se fait encore à la main dans un grand nombre d'ateliers de teinture. Dans une maçonnerie, à hauteur d'appui, se trouve disposée une série

(1) *Société industrielle de Rouen.* Depierre, p. 114, 1880.

de cuvettes en ciment dont le fond vient aboutir à une terrine dans laquelle on introduit le mordant. L'ouvrier plonge dans cette terrine le mateau de coton, puis, après l'avoir foulé à plusieurs reprises avec les mains, de façon à bien l'imprégner de liquide, il le suspend à une cheville en bois, en forme de corne de bœuf, encastrée dans un mur et, à l'aide d'un bâton, le tord très fortement pour en exprimer tout le liquide en excès qui retombe dans la terrine. Après avoir répété la même opération de torsion en deux endroits différents de l'écheveau, il le plonge de nouveau dans le mordant. L'immersion et le chevillage sont en général répétés trois fois, après quoi le coton est déposé sur un brancard ou un wagonnet pour aller subir les opérations ultérieures auxquelles il est destiné. Le mordançage est une des parties les plus importantes de l'art du teinturier, et c'est du soin apporté dans cette opération que dépend très souvent l'uniformité de la teinte.

Il existe aujourd'hui divers appareils destinés à remplacer, d'une façon plus ou moins complète, la main de l'homme dans l'opération du mordançage. Un des appareils les plus simples dans ce genre est celui construit par MM. Tulpin frères de Rouen, qui n'est qu'une modification de l'appareil de M. Previnaire de Hartem et qui se compose de deux rouleaux en bois, libres à l'une de leurs extrémités. Les échevaux suspendus sur le rouleau inférieur plongent, en partie, dans une bassine en cuivre qui contient le bain de mordant et que l'on peut monter ou descendre à volonté, à l'aide d'une cremaillère, suivant la longueur de l'écheveau.

Pendant le mordançage les deux rouleaux tournent lentement en sens contraire l'un de l'autre, d'abord dans un sens puis dans l'autre, afin d'éviter de mêler les fils, et le coton, se trouvant ainsi pressé entre les deux cylindres, s'imprégne complètement de mordant. L'opération terminée, l'ouvrier soulève, à l'aide d'un levier manœuvré par le pied, le rouleau presseur, retire l'écheveau et le cheville à la main en le suspendant à une tige fixe disposée à cet effet

au-dessus d'un prolongement de la bassine, qui recueille ainsi tout l'excédent de liquide qui en découle.

L'appareil est double de façon à permettre, pendant le travail d'un écheveau sur l'un des côtés de la machine, d'en disposer un autre sur les deux autres rouleaux.

La machine que nous venons de décrire est relativement simple, mais ne remplace, comme on a l'a vu, qu'une partie du travail de l'ouvrier. Or il existe d'autres machines, beaucoup plus compliquées il est vrai, mais dans lesquelles le mordançage et le chevillage sont exécutés d'une façon complète par l'appareil lui-même. La machine, dans ce cas, se compose d'un rouleau presseur en bois, contre lequel vient appuyer un autre rouleau cannelé plus petit, sur lequel on suspend les écheveaux qui, de l'autre côté, sont passés sur un troisième rouleau en cuivre.

Dans cette position, l'écheveau trempe en partie dans le bain de mordant contenu dans une bassine en cuivre disposée au-dessous des rouleaux. Lorsque le fil est bien imprégné de liquide, le rouleau de cuivre recule de lui-même, tend l'écheveau, puis, par un mouvement convenable, qui lui est fourni par un mécanisme placé sur le côté de l'appareil, en effectue la torsion en trois places différentes. La machine alors s'arrête d'elle-même et l'ouvrier n'a plus qu'à retirer la pente de coton pour la remplacer par une autre. Une machine de ce genre, desservie par deux ouvriers, peut mordancer environ 3 à 400 kilogrammes de coton par jour.

Appareils à teindre.

La teinture des cotons en écheveaux s'effectue en général à la main dans des cuves de forme rectangulaire, en métal ou en bois, désignées sous le nom de *barques*.

Dans les anciennes teintureries, le chauffage de ces cuves s'effectue à feu nu. La barque est en cuivre et disposée au-dessus d'un foyer dont le carneau, après avoir parcouru tout le fond de la chaudière, revient sur lui-même pour se rendre dans une cheminée qui, en général, est commune à

deux chaudières placées à une petite distance l'une de l'autre. Toute la cuve est encastrée dans un massif en maçonnerie et, à sa partie la plus basse opposée au foyer, porte un orifice, bouché par un tampon en bois, qui sert à l'écoulement des bains épuisés.

Ce système de chauffage a feu nu commence à disparaître et est aujourd'hui remplacé, dans un grand nombre d'ateliers, par le chauffage à la vapeur. On se sert pour cela de cuves rectangulaires en bois, au fond desquelles circule un serpentin de vapeur qui permet de règler très facilement la température du bain, sans augmenter son volume comme cela avait lieu lorsqu'on se contentait d'envoyer directement la vapeur dans le liquide de la chaudière.

Quel que soit du reste le mode de chauffage employé, le procédé de teinture à la main consiste à enfiler les écheveaux sur des bâtons que l'on fait reposer sur les bords de la cuve, dans le liquide de laquelle ils plongent d'environ les deux tiers de leur longueur. Deux hommes placés de chaque côté de la barque relèvent alors successivement tous les bâtons et retournent les écheveaux de façon à ce que la partie supérieure, devenue inférieure, soit immergée à son tour. Quand la température du bain est trop élevée, le maniement des écheveaux s'effectue avec un second bâton légèrement conique. Cette opération que l'on désigne sous le nom de *lisage*, est continuée jusqu'à la fin de la teinture et, du soin et de la régularité avec laquelle elle est exécutée, dépend souvent l'uniformité de la couleur.

Les dimensions des barques à teindre sont en général calculées pour une contenance de 600 à 800 litres, quantité nécessaire pour teindre 50 kilogrammes de coton. Quant aux teintures à froid elles s'effectuent assez souvent, par portions de coton de 5 à 15 kilogrammes, dans de simples baquets en bois reposant directement sur le sol.

De nombreux essais ont été tentés pour effectuer la teinture mécaniquement, mais, jusqu'à présent, les diverses machines qui ont été proposées à cet effet ne paraissent pas

avoir répondu à ce que l'on en attendait. Tel est l'appareil de M. F. Deshayes (1) qui se compose d'un châssis rectangulaire que l'on peut monter ou descendre à volonté, à l'aide d'une cremaillère, au-dessus de la cuve à teindre. Les écheveaux sont passés sur des bâtons triangulaires reposant sur ce châssis et portant à une de leurs extrémités une roue dentée qui engrène sur une chaîne sans fin. Afin d'éviter que les fils ne se mêlent, les bâtons, placés l'un à côté de l'autre, tournent en sens contraire. L'opération terminée, on soulève le cadre pour faire égouter les écheveaux, que l'on exprime entre deux cylindres presseurs, placés à l'une des extrémités de la cuve. Le cylindre inférieur porte une rainure dans laquelle on engage successivement les bâtons chargés de coton, qui sont ensuite reçus sur une armature en fer placée en dehors de l'appareil.

Dans la machine de M. César Corron (2), les écheveaux suspendus à leurs bâtons, sont placés sur des cadres susceptibles d'un mouvement de va-et-vient, alternant avec un mouvement d'ascension et de descente. Un mécanisme convenable fait en outre mouvoir les écheveaux sur leurs bâtons, de manière à ce que toutes leurs parties se trouvent successivement en contact avec le bain de teinture. Enfin un agencement spécial permet, soit de plonger les écheveaux, soit de les sortir tous à la fois de la cuve.

En Allemagne on se sert de l'appareil de Hauboldt, qui repose sur les mêmes principes.

Quant à la teinture des cotons bruts non filés ou cotons en laine, elle s'effectue en général dans des bacs en bois de forme rectangulaire, à peu près semblables à ceux employés pour les cotons filés. Ces bacs sont chauffés à la vapeur, à l'aide d'un serpentin, au-dessus duquel est établi un double fond percé de trous, destiné à empêcher les mèches de coton

(1) *Société d'Encouragement*, t. VII, p. 323.

(2) *Rapport sur l'Exposition universelle de* 1878, par Depierre, p. 424 — E. Lacroix, Paris.

d'obstruer le robinet de vidange ou de s'engager au-dessous du tuyau de vapeur. Les matières à teindre sont remuées dans ces bacs, soit avec des bâtons, soit avec des crochets en fer. La quantité d'eau à employer par opération varie, suivant les circonstances, de 25 à 35 litres par kilogramme de coton. Dans le cas, ou il est utile d'opérer en présence de dissolutions concentrées, on peut réduire cette quantité à 12 litres par kilogramme, mais alors il est nécessaire de presser fortement le coton avec les pieds, afin de bien imbiber toutes ses parties de colorant. Ce dernier procédé peut être surtout employé pour les opérations à froid et donne de très bons résultats dans les teintures en cachou, noir au campêche, etc...

Séchoirs.

Le séchage des écheveaux de coton constitue une des opérations les plus indispensables du blanchiment ou de la teinture. Le coton, en effet, même après l'action énergique des essoreuses, retient encore une forte proportion d'eau dont on ne peut le débarasser que par vaporisation. Aussi cette question du séchage est-elle une des plus importantes et à laquelle on s'est le plus appliqué à économiser tout à la fois le temps et la main-d'œuvre.

SÉCHOIRS A AIR LIBRE. — Le système le plus simple consiste à suspendre les écheveaux sur des perches horizontales disposées sur une prairie, mais cette méthode n'est pas toujours utilisable. Certaines couleurs, en effet, ne peuvent supporter l'action directe de la lumière et, en outre, comme les jours de mauvais temps, le séchage dehors n'est plus praticable, on est toujours obligé de faire usage d'étentes couvertes. Ces étentes se composent de vastes hangards fermés, sur leurs faces latérales, par des jalousies ou des planches laissant entre elles des interstices pour la circulation de l'air. Dans ces conditions, le séchage du coton peut s'effectuer à peu près par tous les

temps ; cependant, quand l'atmosphère est humide, la dessication ne s'effectuant que très lentement, les cotons, restant plusieurs jours à l'air, ne tardent pas à se recouvrir de poussière et de noir de fumée et se trouvent ainsi salis. Aussi est-il toujours préférable d'avoir recours aux séchoirs à air chaud.

SÉCHOIRS A AIR CHAUD. — Les séchoirs à air chaud n'étaient, dans le principe, et ne sont encore dans un grand nombre de tentureries, que de vastes chambres dont on maintient la température plus ou moins élevée à l'aide d'un calorifère ou encore, plus simplement, en faisant circuler les gaz du foyer dans des carneaux recouverts de plaques de fonte et qui, après avoir parcouru toute la longueur de la chambre, reviennent sur eux-mêmes pour aller se rendre dans la cheminée. Deux ou trois petits orifices d'appel, placés sur les côtés de la chambre et fermés par un registre en tôle, permettent le renouvellement de l'air, quand l'atmosphère se trouve trop chargée d'humidité.

Divers perfectionnements ont été apportés à ces sortes d'étuves, surtout au point de vue de leur ventilation ; tel est l'évaporateur à hélice de M. Chaudet (1) dont l'invention consiste, dans l'établissement, du côté opposé à l'entrée de l'air chaud, d'une hélice qui, par son fonctionnement, produit une aspiration d'air énergique. On obtient ainsi une évaporation des plus rapides et par suite une dessication très prompte. Plusieurs ateliers ont adopté ce système, à Elbeuf, pour le séchage des laines, et, à Rouen, pour le séchage des écheveaux.

Les modes d'aérage des étuves sont, du reste, très nombreux et varient, dans presque toutes les usines, chacun s'étant efforcé, avec les locaux dont il disposait, d'utiliser le calorique de la façon la plus économique tant au point

(1) *Rapport sur l'Exposition universelle de* 1878, par Depierre, Lacroix, édit.

de vue de la dépense du combustible que de la rapidité des opérations.

Dans le but de permettre, pour le chauffage des séchoirs, de brûler des combustibles pulvérulents dont le prix est moins élevé et dont la combustion lente convient parfaitement aux appareils calorifères, MM. Pierron et Dehaître remplacent aujourd'hui, dans leurs séchoirs, les foyers ordinaires par le four Michel Perret (fig. 9).

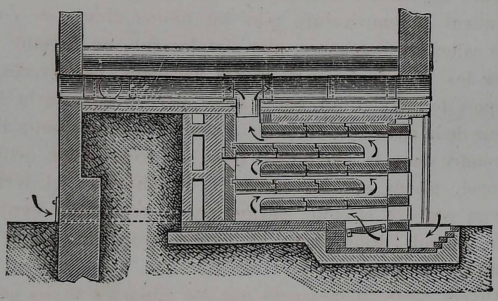


Fig. 9.

Ce four se compose de quatre étages superposés formés en dalles réfractaires, et d'un cendrier. La façade est percée de trois ouvertures, garnies de portes. Les deux ouvertures supérieures servent à charger et à manœuvrer la matière sur les dalles ; la porte du bas sert à sortir les cendres.

Le foyer est alimenté avec de l'air qui a été préalablement chauffé par sa circulation dans un carneau métallique formant devanture et comportant les trois portes de service. Cet air pénètre, en descendant, dans le cendrier, remonte dans les étages et fait brûler le combustible sur lequel il passe. La combustion est donc effectuée à une température élevée, due à l'air chaud et au rapprochement des étages : ce qui permet de brûler des combustibles de peu de valeur, tels que menus de houille, tourbe, tannée, etc...

Aujourd'hui cependant, on tend à remplacer le mode de chauffage par calorifère, par le chauffage à la vapeur. MM. Tulpin, de Rouen, ont imaginé à cet effet un appareil spécial qui fonctionne déjà dans un assez grand nombre de blanchisseries et de teintureries où il rend de très grands services.

Cet appareil (*fig.* 10) se compose d'une chambre close de 4^m 50 de largeur sur 3^m 25 de hauteur, fonte et bois, ne laissant de passage que pour l'entrée et la sortie des écheveaux. L'intérieur est chauffé à une température pouvant varier de 35° à 70°, à l'aide d'un système de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur. A l'intérieur de la chambre se trouvent deux chaînes fonctionnant sans fin dans des directions leur donnant le plus grand parcours possible et dont les changements de direction ont lieu sur des poulies placées en dehors de la chambre. Ces chaînes sont destinées à supporter des bâtons mobiles sur lesquels sont disposés les écheveaux à sécher. L'appareil étant en mouvement, l'ouvrier place, d'une façon continue, sur les deux chaînes qui se développent devant lui, les bâtons sur lesquels sont suspendus les écheveaux mouillés et qui se trouvent ainsi entraînés dans la chambre chaude où plusieurs ventilateurs enlèvent les vapeurs dégagées pendant le séchage, renouvellent l'air et, par l'effet du vent qu'ils produisent, ouvrent les fils et activent ainsi leur dessication. Arrivés à l'autre extrémité de la chambre, les écheveaux en ressortent secs et sont enlevés avec le bâton qui les supporte. Cette machine présente plusieurs avantages ; par son mode de chauffage, elle permet de réaliser une économie très sensible de combustible, puisqu'elle ne fonctionne que pendant le temps exact où l'on en fait usage : grâce aux ventilateurs énergiques dont elle est munie, le séchage du coton s'y fait très rapidement ; enfin les ouvriers se trouvant toujours placés en dehors de la chambre chaude, ne sont jamais incommodés par la chaleur.

Cet appareil se construit de quatre dimensions, sa largeur et sa hauteur restant uniformes :

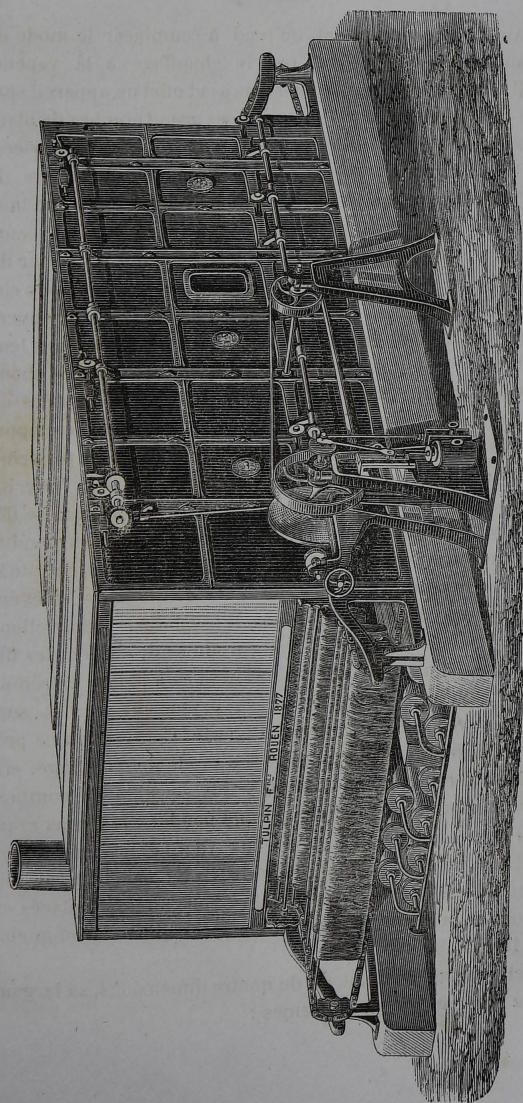


Fig. 10. — **Séchoir à vapeur.**

1° Longueur de 14m,50, portant 85 bâtons porte-écheveaux, et donnant une production de 2,400 kilog. par journée de douze heures ;

2° Longueur de 12 mètres, portant 70 bâtons porte-écheveaux, et donnant une production de 1,800 kilog. par journée de douze heures ;

3° Longueur de 9m,50, portant 54 bâtons porte-écheveaux, et donnant une production de 1,300 kilog. par journée de douze heures ;

4° Longueur de 7 mètres, portant 38 bâtons porte-écheveaux, et donnant une production de 900 kilog. par journée de douze heures.

Séchage des cotons bruts. — Le séchage des cotons bruts s'effectue en étendant le coton, bien essoré, sur des châssis recouverts de toile ordinaire ou de toile métallique que l'on place sur des rampes en fer, disposées à des distances égales dans une chambre chaude. L'écartement entre chaque rangée horizontale doit être au moins de 50 centimètres pour permettre l'évacuation facile de la vapeur d'eau.

Assez souvent encore on se contente d'étendre les cotons sur des planchers en fer percés de trous et de les remuer avec des perches pendant tout le temps de l'opération.

Un assez grand nombre de teinturiers n'ont pas de séchoirs chez eux et envoient sécher leurs cotons au dehors dans des séchoirs spéciaux, munis de puissantes machines à air chaud à l'aide desquelles la dessication s'effectue très rapidement et à peu de frais. La ventilation dans ces appareils est, en général, très bien aménagée, mais, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, les incendies sont très fréquents dans les séchoirs de cotons bruts et il est souvent difficile d'en découvrir les causes.

Machines à secouer les écheveaux.

Les écheveaux de coton, au sortir des séchoirs, sont toujours plus ou moins tordus ou mélangés et ont besoin,

avant d'être empaquetés, d'être secoués fortement afin d'en redresser tous les fils et d'en détacher toutes les particules étrangères qui y adhèrent. Cette opération s'effectue en général à la main. L'écheveau étant suspendu à une cheville horizontale fixée dans un mur, l'ouvrier, à l'aide d'un bâton également passé dans l'écheveau, le secoue à plusieurs reprises tout en le faisant tourner sur lui-même de façon que toutes ses parties supportent également le même effort.

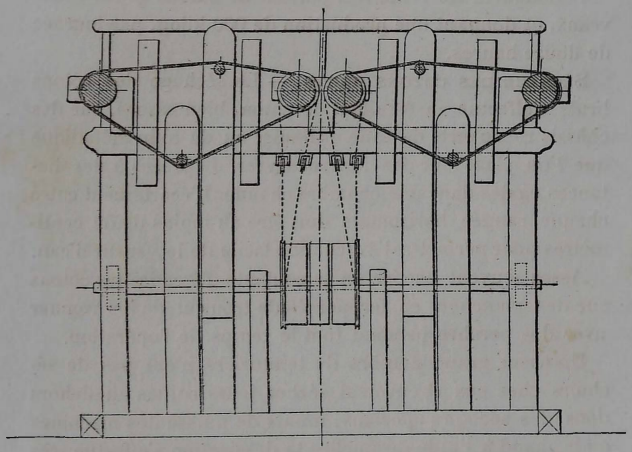


Fig. 11. — Machine à secouer les écheveaux

Il existe plusieurs systèmes de machines permettant d'effectuer ce travail mécaniquement, mais dont l'usage s'est surtout répandu dans les ateliers de teinture de la soie. Une des plus simples et qui, par son prix peu élevé, peut parfaitement s'appliquer au secouage des écheveaux de coton est celle construite par MM. Tulpin frères (*fig.* 11). Toute la machine est en bois et se compose de deux rouleaux sur lesquels on suspend les écheveaux. L'un de ces rouleaux

tournant sur lui-même, entraine avec lui, dans son mouvement, l'écheveau qui, en même temps, se trouve battu par deux chevilles fixées perpendiculairement à deux pièces en bois verticales mues par une roue à came. L'appareil est double, ce qui permet de rendre l'opération continue.

CHAPITRE III

MORDANTS

Le but de la teinture est de colorer de nuances les plus variées les fibres textiles et aussi de fixer la couleur sur ces fibres d'une manière plus ou moins durable. Des différences considérables existent entre les affinités que présentent les diverses fibres pour les matières colorantes. Ainsi les fibres animales, laine et soie, présentent la remarquable propriété de précipiter de leurs dissolutions et de retenir la plupart des matières colorantes, tandis que les fibres végétales,au contraire, n'ont en général aucune affinité pour ces mêmes couleurs ; ce n'est que dans des cas assez rares que l'on peut arriver à y fixer directement les matières colorantes, comme l'indigo ou le rocou par exemple, qui paraissent se déposer sur la fibre par simple attraction de porosité. Mais le cas le plus général est celui où l'on est obligé de déterminer la précipitation de la matière colorante en faisant intervenir un agent chimique approprié, auquel on donne le nom de *mordant*, qui, fixé et rendu insoluble sur la fibre, lui communique la propriété qu'il possède de pouvoir se combiner avec la matière colorante et quelquefois aussi, d'après sa nature, d'en modifier la nuance. Les mordants doivent donc toujours être des sels solubles dont la base puisse être précipitée à l'état insoluble sur la fibre, dans un état convenable pour pouvoir se combiner avec la couleur.

Mordants d'alumine.

Les principaux mordants d'alumine employés en teinture

sont l'alun et le sulfate d'alumine, l'acétate et le pyrolignite d'alumine, l'aluminate de soude.

Alun et sulfate d'alumine. — Pendant assez longtemps, on ne fit usage que de l'alun dit alun de Rome, qui était préparé en Italie au moyen de l'alunite, que l'on peut considérer comme une combinaison d'alun ordinaire anhydre et d'alumine hydratée, qui, chauffée au rouge sombre, se transforme en alun calciné et alumine insoluble. Ce mélange, repris par l'eau, donne une liqueur qui, évaporée, fournit des cristaux d'alun cubique légèrement colorés en rose par un peu de sesquioxyde de fer insoluble. Cette particularité et la forme cristalline de cet alun furent, dans le principe la cause qui empêcha l'alun préparé par le procédé Leblanc de se substituer à l'alun de Rome, jusqu'au jour où l'on reconnut que l'on pouvait reproduire l'alun cubique en ajoutant à une dissolution d'alun ordinaire, chauffée vers 40°, un peu d'ammoniaque de façon à déterminer la formation d'une petite quantité de sous-sulfate d'alumine. L'alun ainsi obtenu avait la forme exigée par le commerce et, en le faisant rouler dans des tonneaux avec du colcothar, on parvenait à lui donner la nuance rosée qui était considérée comme un indice certain de sa pureté.

Aujourd'hui, l'alun est fabriqué au moyen des schistes ou des argiles.

Les schistes sont d'abord brûlés en tas, soit seuls, s'ils renferment une quantité suffisante de matière bitumineuse, soit mélangés de houille. Le sulfure de fer qu'ils renferment se transforme à l'air en sulfate qui, réagissant sur l'alumine donne du sulfate d'alumine et un sous-sulfate de fer insoluble. L'opération terminée, on soumet la masse à des lavages méthodiques et l'on obtient une liqueur renfermant un mélange de sulfate d'alumine, de sulfate de fer et d'alun de potasse. Par plusieurs cristallisations, on élimine la majeure partie du sulfate de fer et l'eau-mère, formée principalement d'une solution de sulfate d'alumine, est transformée en alun par une addition convenable de chlorure de

potassium ou de sulfate d'ammoniaque si l'on veut préparer de l'alun ammoniacal. Il se dépose alors de l'alun en poudre, dont on augmente la proportion par une évaporation convenable. On purifie cet alun par des lavages avec des eaux saturées d'alun et de moins en moins chargées de sulfate de fer, puis on le fait dissoudre dans l'eau et la liqueur est mise à cristalliser dans de vastes cristallisoirs cylindro-coniques. Cet alun contient encore un peu de fer, mais peut cependant être employé dans la plupart des opérations de teinture. Pour l'avoir pur, on lui fait encore subir une nouvelle cristallisation, ce qui donne l'alun dit *à l'épreuve du prussiate*, ainsi appelé parce que quelques gouttes de prussiate jaune de potasse, déposées à la surface des cristaux, ne donnent lieu à aucune coloration bleue.

Une autre source encore très importante de fabrication du sulfate d'alumine et de l'alun, sont les argiles que l'on choisit les plus pures possible. Après les avoir calcinées dans un four à reverbère de façon à transformer le fer en sesquioxyde insoluble, on les traite, à 100° ou 150°, par de l'acide sulfurique à 52° Baumé. On laisse poser, puis on décante la liqueur dans des bassins où elle abandonne en général une certaine quantité d'alun, formé aux dépens de la potasse contenue dans l'argile. Si l'on se propose de préparer du sulfate d'alumine, la liqueur décantée est simplement évaporée jusqu'à ce qu'un peu de la matière, déposée sur un corps froid, se fige par le refroidissement. On laisse alors refroidir et le tout se prend en une masse de consistance butyreuse qu'on découpe en blocs rectangulaires et qu'on livre dans cet état au commerce. Si l'on veut, au contraire, préparer de l'alun, il suffit d'ajouter à la solution précédente de sulfate d'alumine une quantité déterminée de chlorure de potassium ou de sulfate d'ammoniaque et de faire cristalliser.

Les aluns de potasse et d'ammoniaque sont aujourd'hui employés à peu près indifféremment en industrie. Leur solubilité est sensiblement la même (9 à 10 parties dans 100 par-

ties d'eau à 10°); l'alun de soude est au contraire très soluble, il est par suite à peu près impossible de le séparer par cristallisation du sulfate de fer qu'il renferme et c'est pour cette raison qu'on ne peut songer à l'employer industriellement.

Quant au sulfate d'alumine, il y aurait, ainsi que l'a fait remarquer M. Debray (1), un grand avantage à substituer son emploi à celui des aluns de potasse ou d'ammoniaque. L'alun de potasse, en effet, ne contient pas plus de 11 pour cent d'alumine, tandis que le sulfate d'alumine peut en contenir facilement 15 pour cent, quand il n'est pas trop hydraté ou chargé d'acide en excès. L'utilité de cette substitution est facile à comprendre, si l'on observe que les aluns n'agissent en général que par l'alumine qu'ils renferment et que par suite le sulfate de potasse ou d'ammoniaque qu'ils contiennent et, dont la valeur vénale est assez considérable, se trouve perdu. Mais le principal obstacle que rencontre cette substitution réside dans la fabrication du sulfate d'alumine pur, c'est-à-dire exempt de fer, tandis qu'il est au contraire très facile de purifier les aluns.

Depuis plusieurs années, divers procédés ont été proposés pour la purification du sulfate d'alumine, mais aucun, jusqu'à présent, n'a donné de résultats satisfaisants, au point de vue économique.

D'après M. Debray, on aurait livré, dans ces derniers temps, un sulfate d'alumine *neutre* qui, quoique contenant du fer, ne donnerait pas de précipité bleu par le prussiate jaune de potasse. Il serait obtenu en faisant bouillir des dissolutions de sulfate d'alumine ferrugineuses avec du zinc destiné à ramener l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux qui, en effet, ne précipite plus par le prussiate jaune, mais dont il sera toujours facile de reconnaître la présence par l'emploi du prussiate rouge de potasse.

Pyrolignite et acétate d'alumine. — Ces produits sont au-

(1) *Société d'Encouragement* 1881. *Moniteur scientifique* 1881, p. 75.

jourd'hui préparés dans les fabriques où l'on obtient l'acide pyroligneux par la distillation du bois en vase clos.

Le pyrolignite d'alumine est obtenu en saturant, avec de la chaux, de l'acide pyroligueux brut à 4 ou 5 degrés Baumé. On laisse poser et la liqueur surnageante, marquant 7 ou 8 degrés Baumé est décantée dans un bassin et précipitée par une solution d'alun ordinaire additionnée d'un peu de carbonate de soude, il se forme un dépôt de sulfate de chaux et la liqueur surnageante est livrée au commerce à 10 degrés Baumé. Ce pyrolignite d'alumine, ainsi obtenu, est brun, d'odeur empyreumatique et contient en général un peu de fer provenant de l'alun impur qui a servi à sa préparation.

L'acétate d'alumine est obtenu exactement par le même procédé, dans lequel on remplace simplement l'acide pyroligneux brut par de l'acide pyroligneux rectifié. Il est également livré au commerce à 10 degrés Baumé et renferme aussi un peu de fer.

Enfin, on trouve encore dans le commerce un acétate d'alumine pur, obtenu comme le précédent, mais pour lequel la précipitation a été effectuée avec de l'alun pur complètement exempt de fer.

Aluminate de soude. — Ce mordant est peu employé en teinture, on le prépare industriellement, par la méthode de MM. Deville et Lechatellier, en calcinant un mélange de carbonate de sodium et de bauxite, qui est un mélange naturel d'alumine et de carbonate de sodium. Par l'action de la chaleur il se forme de l'aluminate de soude et du sesquioxyde de fer insoluble. Il n'y a plus qu'à reprendre la masse par l'eau qui dissout l'aluminate de soude. Ce sel est très soluble dans l'eau. L'acide carbonique le décompose avec mise en liberté d'alumine qui se dépose. Avec les autres acides, l'action est la même, mais l'alumine se redissout, si l'acide est en excès.

De la fixation des mordants d'alumine. — Deux méthodes bien distinctes peuvent être employées pour la

fixation de l'alumine sur les fibres textiles : l'une, appelée improprement par oxydation, dans laquelle la décomposition du sel d'alumine soluble, déposé sur la fibre, est déterminée par l'action d'une chaleur humide qui volatilise l'acide et laisse l'alumine insoluble ; l'autre, que l'on peut dénommer par précipitation, dans laquelle l'alumine ou un de ses composés basiques est précipité sur la fibre par l'action d'un agent chimique convenable.

La première méthode, qui rend de si grand services dans l'impression des tissus, n'est pas applicable au mordançage du coton en écheveaux. Lorsqu'un tissu en effet, imprimé d'une solution convenable d'acétate d'alumine, est étendu dans une atmosphère chaude et humide, il présente une surface unie sur laquelle la décomposition du mordant s'effectue d'une façon très régulière, puisque toutes ses parties sont également soumises à la même influence ; mais, dans le cas d'écheveaux de coton, il n'en est plus de même, l'écheveau en effet présente une certaine épaisseur et la décomposition du sel d'alumine se fait très inégalement, une plus forte proportion de mordant se trouvant fixée sur les fibres extérieures que sur les fibres intérieures qui sont protégées de l'action de l'air par les fibres externes. Aussi un écheveau de coton, mordançé par cette méthode, donnera-t-il toujours à la teinture des inégalités de ton très préjudiciables. On pourrait, il est vrai, atténuer ces imperfections et rendre le mordançage plus régulier par une addition au mordant de certaines substances hygrométriques, telles que la glycérine, mais comme la méthode par précipitation est encore préférable, il n'y a pas lieu de s'en occuper ici.

Un assez grand nombre de substances peuvent être employées pour précipiter l'alumine sur les fibres ; tels sont l'arséniate de soude, le silicate de soude, le phosphate de soude, le savon, l'ammoniaque, le tannin, en un mot tous les sels capables de former avec elle une combinaison insoluble, et enfin le sulforicinate d'ammoniaque et les huiles tournantes.

Quant à la nature du sel d'alumine devant servir de mordant, on peut faire usage, à peu près indifféremment, d'alun, d'acétate d'alumine, ou de pyrolignite d'alumine, s'il s'agit d'obtenir des nuances foncées. Mais il est à observer qu'il est toujours utile lorsqu'on se sert d'alun, d'ajouter à la solution de ce sel, avant d'en faire usage, une certaine quantité de carbonate de soude pour saturer son excès d'acide et donner naissance à des sous-sulfates d'alumine plus facilement décomposables. Il suffit pour cela, après l'avoir dissous, d'y ajouter peu à peu une solution de carbonate de soude jusqu'à apparition d'un léger précipité permanent. Il faut, pour arriver à ce résultat, environ 400 gr. de carbonate de soude cristallisé, ou 200 gr. de sel de soude par kilogramme d'alun.

S'il est à peu près indifférent, comme nous venons de le voir, de faire usage de l'un ou de l'autre des divers mordants d'alumine que l'on trouve tout préparés dans le commerce, il n'en est pas de même dans le choix à faire des agents propres à déterminer leur fixation.

Ainsi, si l'on détermine par l'analyse la quantité d'alumine déposée sur des fibres mordancées en acétate d'alumine à 5° B, par l'action de l'un ou de l'autre des sels énumérés précédemment, on observe des différences très sensibles qui varient avec la concentration du sel employé et son alcalinité plus ou moins grande.

L'ammoniaque du commerce, employée dans la proportion de 50 grammes par litre, détermine très bien la précipitation sur les fibres de la presque totalité de l'alumine dont elles étaient imprégnées, mais son odeur en interdit l'emploi dans les ateliers et, à des doses plus faibles, son action devient très incomplète.

Le savon, employé dans la proportion de 10 grammes par litre, exerce du reste une action presqu'aussi énergique, mais, à la dose de 5 grammes par litre, la proportion d'alumine précipitée est déjà environ un tiers moins considérable.

L'arséniate de soude, à la dose de 5 ou 10 grammes par litre, détermine également d'une façon très complète la précipitation de l'alumine sur les fibres, mais il est à observer qu'il est inutile et même désavantageux de faire usage de solutions plus concentrées ; avec des dissolutions à 2° ou 3° B, on observe déjà un dépôt moins abondant d'alumine sur le coton. Ce fait devient surtout très apparent lorsqu'on fait usage de sels fortement alcalins.

Ainsi avec le silicate de soude du commerce à 50° B qui, employé à la dose de 5 à 10 grammes par litre, fixe assez bien l'alumine à l'état de silicate d'alumine, quoique d'une façon moins complète que l'arséniate, on peut constater qu'avec des solutions de ce sel à 2°, 3° ou 5° B la précipitation de l'alumine sur la fibre devient de moins en moins considérable. Avec la soude caustique les effets sont encore plus marqués. A la dose de 5 grammes par litre, elle laisse déposer sur le coton une proportion assez notable d'alumine, mais, à 3° ou 5° B, c'est à peine si les fibres en retiennent une quantité appréciable, par suite de l'action dissolvante exercée dans ce cas par l'alcali employé en excès.

De ces faits il résulte donc que le savon, l'arséniate et le silicate de soude sont les meilleurs agents fixateurs de l'alumine, à la condition toutefois de n'employer ces deux derniers sels qu'à l'état de solutions très faibles.

Le tannin ou les décoctions de noix de galle ou de sumac sont encore assez souvent employés pour la fixation de l'alumine sur les fibres de coton. Quoique cette précipitation ne s'effectue que d'une façon assez incomplète, il est cependant quelque fois avantageux d'en faire usage, comme dans le cas de la fixation des couleurs d'aniline ; le tannate d'alumine étant en effet, par le tannin qu'il renferme, très apte à se combiner avec ces matières colorantes pour lesquelles il a beaucoup plus d'affinité que l'alumine, précipitée par l'action des diverses substances indiquées précédemment.

Enfin citons encore, comme agents fixateurs de l'alumine, l'acide sulforicinique ou plutôt le sulforicinate d'ammoniaque. C'est évidemment et, sous tous les rapports, le meilleur fixateur de l'alumine sur les fibres textiles, mais son prix trop élevé en limite l'emploi. Pour en faire usage, on passe les écheveaux dans sa solution aqueuse à 60, 100 ou 150 grammes par litre, on les sèche à l'étuve à 50° ou 70°, puis on les plonge dans une dissolution d'acétate d'alumine à 4° ou 5° B. Il se forme aussitôt sur le fibre un dépôt de sulforicinate d'alumine insoluble capable de fonctionner comme mordant, non pas seulement par la proportion d'alumine qu'il renferme, mais encore par la quantité plus ou moins grande de matière grasse qu'il contient. Dans ce mode de mordançage, l'agent précipitant de l'alumine, c'est-à-dire l'acide sulforicinique, étant employé en premier lieu, c'est de sa concentration que dépend la proportion d'alumine fixée sur la fibre, qui, comme on peut aisément le constater par l'analyse, est à peu près indépendante de la concentration de l'acétate employé, mais est au contraire sensiblement proportionnelle à la quantité d'acide sulforicinique mis en œuvre.

En dehors de la quantité d'alumine fixée sur la fibre, il y a encore à tenir compte des nuances qu'elle est capable de donner en teinture, suivant le mode employé pour sa précipitation. Ainsi l'on sait que par l'emploi des huiles tournantes ou de l'acide sulforicinique, on obtient, avec l'alizarine, des rouges très solides et très éclatants, qu'il est impossible de réaliser par toute autre méthode. Avec l'alumine fixée par l'emploi du silicate de soude, de l'arséniate de soude, du savon, de l'ammoniaque etc..., on observe également, en teinture, des différences de ton très sensibles qui, dans bien des cas, devront faire choisir l'un de ces sels de préférence aux autres.

Enfin, pour la teinture en couleurs d'aniline, on se dispense assez souvent de fixer l'alumine sur la fibre. On se contente de passer le coton dans le mordant d'alun ou

d'acétate d'alumine, on le laisse quelque temps *remonter* à l'air et, sans laver, on procéde à la teinture. Dans ces conditions, c'est la matière colorante qui joue le rôle d'agent fixateur, en se combinant avec l'alumine pour former une laque insoluble.

Mordants de fer.

Les mordants de fer employés en teinture sont le sulfate de fer, l'acétate et le pyrolignite de fer.

Sulfate de fer (vitriol vert ou couperose verte). — On le prépare dans l'industrie en dissolvant de la ferraille dans l'acide sulfurique étendu et faisant cristalliser. On l'obtient aussi par l'oxydation à l'air des pyrites et comme produit secondaire de la fabrication de l'alun.

Le sulfate de fer se présente sous forme de cristaux vert pâle qui, à l'air, perdent leur transparence et se recouvrent d'une couche ocreuse de sulfate ferrique basique insoluble. Il renferme 7 molécules d'eau. L'eau en dissout 70 parties à 15°.

Le sulfate de fer du commerce renferme quelquefois un peu de cuivre, qui peut être nuisible dans certaines opérations de teinture, comme le montage des cuves d'indigo ; pour le purifier, il suffit de mettre sa solution quelque temps en contact avec des rognures de fer métallique.

Pyrolignite et acétate de fer. — Le pyrolignite de fer est préparé, dans les fabriques de distillation de bois, en mettant de l'acide pyroligneux brut, à 7 ou 8 degrés Baumé, en contact avec de la ferraille. Le produit décanté est livré au commerce à 14 ou 20 degrés Baumé. Il est souvent mélangé avec une certaine quantité de sulfate de fer.

L'acétate de fer est obtenu par la même méthode avec de l'acide pyroligneux rectifié, il est livré au commerce à 11° ou 11 degrés et demi Baumé.

De la fixation des mordants de fer. — La fixation du fer par voie d'aération, sur écheveaux de coton, présentant les

mêmes inconvénients que celle de l'alumine par la même méthode, le mordançage en fer devra toujours s'effectuer par voie de précipitation. Or le tannin est presque exclusivement employé à cet usage. Il présente en effet un double avantage. Comme les mordants de fer, sont toujours destinés à obtenir des nuances foncées, le tannate de fer, déposé sur la fibre, tout en agissant comme mordant, par le fer et souvent aussi le tannin qu'il renferme, apporte en même temps sa nuance propre et permet ainsi d'économiser une forte proportion de matière colorante.

De même que nous l'avons fait observer pour la fixation des mordants d'alumine, par l'emploi de l'acide sulforicinique, l'agent fixateur, c'est-à-dire le tannin, étant employé le premier, c'est de sa concentration, et non de celle de l'acétate de fer, que dépend presqu'exclusivement la proportion d'oxyde déposée sur la fibre. Ainsi si l'on passe trois portions égales de coton dans des solutions de tannin à 2 gr. 5, 5 gr., 10 gr. par litre, pour les plonger ensuite dans une même solution d'acétate de fer à 3° B par exemple, on observe que les quantités d'oxyde ferrique déposées sur les fibres sont sensiblement entre elles comme 1, 2 et 4.

Enfin le fer est encore employé, dans certains cas, comme matière colorante pour la préparation des nuances rouille ou chamois. Pour cet usage on emploie de préférence le nitrate de fer. Ce sel est obtenu en ajoutant par petites portions, en remuant bien, $16^k,500$ de sulfate de fer à un mélange de 5 litres d'eau, 3 kil. d'acide azotique à 36° B et $1^k,500$ d'acide chlorhydrique ; vers la fin il se dégage des vapeurs nitreuses, on chauffe au bain-marie et il se forme un dépôt jaune de sous-sulfate ferrique insoluble. La liqueur surnageante est décantée, elle est d'un rouge brunâtre et est conservée pour l'usage, dans cet état.

On peut encore obtenir ce même sel en versant sur de la tournure de fer un mélange de 2 parties d'acide azotique et 1 partie d'eau. Après plusieurs jours la liqueur marque 38° à 40° B.

Mordants gras.

On comprend sous cette dénomination les *huiles tournantes* et l'*acide sulforicinique*. Ces deux mordants ne sont généralement employés, conjointement avec l'alumine et l'oyde de fer, que pour la teinture en alizarine avec laquelle ils permettent d'obtenir des rouges et des violets d'un éclat et d'une solidité remarquables. De nombreuses opinions ont été émises sur le rôle des huiles dans la teinture en alizarine. Comme autrefois on ne faisait usage que des huiles tournantes et qu'on regardait, en outre, comme indispensable l'*animalisation* du coton à l'aide de diverses substances albuminoïdes ou excrémentielles, on en avait conclu à la formation sur la fibre d'une triple combinaison entre l'huile, l'alumine et la matière albuminoïde, capable de s'unir à la matière colorante pour former une laque insoluble qui, contrairement à celle produite par les mordants ordinaires, devait être, grâce à l'emploi de la matière grasse, tout à fait superficielle. C'est à cette dernière particularité qu'on attribuait l'éclat remarquable des teintures ainsi obtenues. L'introduction de l'acide sulforicinique dans la fabrication des couleurs d'alizarine paraît modifier cette manière de voir. On sait en effet aujourd'hui que l'emploi des substances albuminoïdes est inutile ; d'un autre côté, on sait également que l'on peut obtenir de très beaux rouges en ne soumettant les cotons à l'action du corps gras qu'après la teinture ; il en résulte donc que l'opinion par laquelle les rouges ne devraient leur éclat qu'à une teinture superficielle n'est plus guère admissible et il semble plus rationel de considérer l'huile tournante, plus ou moins modifiée par les opérations du séchage, ou l'acide sulforicinique, comme simplement destinés à former, avec le mordant, un savon insoluble capable de s'unir a la matière colorante à la façon des autres mordants. Quant aux causes auxquelles sont dus l'éclat et la solidité remarquables des teintures ainsi obtenues, il est probable qu'elles sont du même ordre que

celles en vertu desquelles certains mordants ne donnent avec une matière colorante que des nuances ternes, alors que d'autres mordants donnent, avec ces mêmes couleurs, des nuances vives et il paraît difficile de rechercher actuellement les causes de ces effets physiques.

L'emploi des huiles tournantes a aujourd'hui considérablement diminué et, dans un grand nombre d'ateliers, on ne fait plus usage que d'acide sulforicinique, grâce auquel les opérations de la teinture ont pû être considérablement simplifiées.

Huiles tournantes. — Les huiles tournantes sont des huiles lampantes devenues acides par le temps et susceptibles de s'émulsionner avec des lessives alcalines. Ces huiles sont obtenues en abandonnant pendant plusieurs années des huiles d'olive de bonne qualité dans des piles en ciment de la contenance parfois de soixante à quatre-vingt mille kilogrammes.

Les meilleures huiles tournantes sont celles de la Calabre, elles sont jaunes ou verdâtres et possèdent une forte odeur de rance. Pour s'assurer si une huile est tournante, on en prend 5 centimètres cubes que l'on verse en mince filet et en agitant dans un verre contenant environ trente centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 2° Baumé. La liqueur devient opaline et doit, après 24 heures de repos, si l'huile est de bonne qualité, présenter un aspect laiteux et ne laisser surnager aucune gouttelette huileuse à sa surface. Si l'huile essayée est de mauvaise qualité, l'émulsion qu'elle forme avec la lessive alcaline au lieu d'être d'un blanc de lait, est plus ou moins jaunâtre, des gouttelettes huileuses plus ou moins abondantes se séparent, ou enfin on voit se former, dans la liqueur, des grumeaux blancs, qui, après être restés quelque temps en suspension dans le liquide, ne tardent pas à remonter à la surface.

Vu le prix élevé des huiles d'olive tournantes, on a fait de nombreux essais pour transformer en ces sortes d'huiles,

soit des huiles d'olive à fabrique ordinaires, soit des huiles de graines. Plusieurs fabricants sont arrivés à d'assez bons résultats, mais leurs procédés sont restés secrets.

Acide sulforicinique. — Les premières notions sur la préparation et le mode d'emploi de l'acide sulfoleïque ont été données par Runge en 1834, mais c'est M. Horace Kœchlin qui, le premier, fit connaître une méthode pratique de teinture en rouge basée sur l'emploi de cet acide en remplacement des huiles tournantes. Dans le principe, on ne faisait usage que du produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive et c'est d'Angleterre que nous est venue l'idée de remplacer cette huile par l'huile de ricin.

L'acide sulforicinique se prépare en ajoutant peu à peu à cette huile, de manière à éviter toute élévation de température, 20 pour cent d'acide sulfurique à 66°. L'opération peut se faire dans de grandes terrines dans lesquelles on introduit 10 kilogrammes d'huile auxquels on ajoute, par petites portions, 2 kilogrammes d'acide sulfurique en ayant soin de bien agiter le mélange après chaque addition d'acide. Pour préparer de grandes quantités de ce même produit, on peut encore faire usage d'une série de vases, mobiles autour d'un axe, disposés les uns à côté des autres et dans lesquels on introduit une quantité déterminée d'huile de ricin. Dans chacun de ces vases se trouve disposé un agitateur à palettes, mu mécaniquement, et au-dessus se trouve un réservoir qui, par un robinet, laisse écouler l'acide en mince filet. L'opération terminée, on continue encore l'agitation pendant plusieurs heures, puis, après avoir soulevé les agitateurs, on fait basculer chacun des vases dans un récipient contenant de l'eau. On agite le tout assez vivement, on laisse poser, on soutire l'eau acide par un robinet inférieur et on recommence ce lavage à plusieurs reprises en ayant soin d'ajouter à l'eau du sel marin de façon à augmenter sa densité et à rendre ainsi sa séparation d'avec l'huile plus rapide. On juge l'opération terminée quand l'eau

ne présente plus de réaction trop fortement acide. L'huile est alors additionnée d'ammoniaque liquide en quantité suffisante pour qu'elle soit complètement soluble dans l'eau. L'acide sulforicinique ou sulforicinate d'ammoniaque ainsi préparé, est livré au commerce sous le nom d'huile double et renferme environ 80 à 90 0/0 de matière grasse, mais le plus généralement on l'étend d'environ son volume d'eau, sa teneur en huile est alors de 50 0/0 et il est vendu, dans cet état, sous le nom d'huile simple. Il est du reste facile de déterminer la quantité d'huile contenue dans un sulforicinate du commerce. Il suffit pour cela d'en introduire un volume déterminé, soit 50 centimètres cubes, dans une éprouvette graduée avec environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 40 centimètres cubes d'eau, on chauffe le tout au bain-marie, l'huile remonte à la surface et il n'y a plus, après son refroidissement, qu'à lire le volume qu'elle occupe dans le tube.

D'après M. Muller on préparerait, en Allemagne, une nouvelle huile pour rouge turc formée d'un mélange de sulforicinate de soude et de sulfopyrotérébenthinate ? de soude. Le premier de ces produits est obtenu en traitant de l'huile de ricin par 20 pour cent d'acide sulfurique à 66°, on lave, puis on sature l'huile par du carbonate de soude. Quant au second produit, on le prépare en traitant à chaud 100 parties de colophane par 250 parties d'acide nitrique et évaporant. Le résidu est chauffé une demi-heure à 260-280 degrés dans un autoclave. Après son refroidissement, la masse fluide est traitée par 10 ou 20 pour cent d'acide sulfurique à 66°, puis neutralisée par de la soude. Il n'y a plus alors qu'à mélanger ce pyrosulfotérébenthinate de soude avec partie égale de sulforicinate de soude.

Mordants de chrome.

Le chrome a toujours joué un rôle très important dans l'art de la teinture. A l'état de chromate de potasse, il est employé à la préparation des jaunes et oranges de chrome ;

à l'état de bichromate, il détermine l'oxydation et en même temps la fixation de plusieurs matières colorantes. Mais, comme mordant, on a toujours éprouvé, jusqu'à présent, d'assez grandes difficultés dans son emploi, faute de substances convenables pour déterminer la fixation de son oxyde sur les fibres textiles.

Les principaux mordants de chrome sont l'alun de chrome, l'acétate de chrome, l'acétonitrate de chrome.

Alun de chrome. — Ce sel peut être obtenu en ajoutant 250 gr. d'acide sulfurique à 150 gr. de bichromate de potassium dissous dans un litre d'eau. Après complet refroidissement, on verse peu à peu dans le mélange 60 gr. d'esprit bois en ayant soin d'éviter tout échauffement. Au bout de vingt-quatre heures, on obtient une abondante cristallisation d'alun. Si, pendant l'opération, la température s'est élevée, la cristallisation de l'alun est très difficile et ne s'effectue souvent qu'après plusieurs jours.

On peut encore préparer l'alun de chrome en faisant dissoudre 29,5 parties de bichromate de potassium dans 30 parties d'acide sulfurique concentré qu'on étend d'une quantité d'eau suffisante pour permettre à la dissolution de s'effectuer. On laisse refroidir le mélange, puis on y ajoute, peu à peu, 38 parties d'acide oxalique, en attendant chaque fois que tout dégagement de gaz ait cessé. On peut aussi remplacer l'acide oxalique par de la mélasse. L'alun de chrome se présente sous forme d'octaédres d'un beau rouge rubis, peu solubles dans l'eau.

Acétate de chrome. — On le prépare par double décomposition. On fait dissoudre, d'une part, 1 kilogramme d'alun de chrome dans un litre d'eau bouillante et, d'autre part, $1^k,200$ d'acétate de plomb dans la même quantité d'eau chaude, on mêle les deux solutions et on filtre, on obtient ainsi une solution d'acétate de chrome à 18° Baumé.

Acétonitrate de chrome. — D'après M. Witz (1), on peut

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1873, p. 13.

le préparer de la façon suivante : dans un pot de grès de 30 litres, placé au grand air, on met, aussitôt après l'avoir échaudé :

3 kilog de bichromate de potasse concassé grossièrement.
4 lit., 4 d'eau bouillante.
2 lit., 6 d'acide nitrique à 36° B.

Puis de suite, on verse doucement par demi litre, en remuant avec une longue baguette de verre et en laissant chaque fois l'effervescence s'apaiser.

0 lit., 720 glycérine blanche à 28° B
4 lit., 280 acide acétique à 7° B

C'est surtout pendant la première moitié du mélange, que l'addition doit être faite très lentement ; sinon l'on risque d'entraver la réaction par refroidissement et le liquide reste brun malgré de nouvelles additions de glycérine et une ébullition ultérieure beaucoup plus longue dans la chaudière.

Le bichromate étant entièrement dissous et le liquide sans bouillonnement, on le verse dans une chaudière en cuivre et on le porte rapidement à l'ébullition que l'on maintient deux minutes, c'est-à-dire, jusqu'à ce que la liqueur, vue en couche mince, soit d'un beau vert foncé. On la verse alors dans le pot de grès ou on la laisse refroidir une nuit. Après décantation, l'abondante cristallisation de salpêtre est lavée avec 0 lit. 8 d'eau froide que l'on réunit à la première liqueur. On obtient ainsi $12^k,600$ soit 10 litres de mordant à 30° 1/2 B environ.

Enfin il faut encore citer le mordant de chrome proposé par M. Gros-Renaud (1) qui, d'après ce chimiste, serait un nitrate chromate-chromique ou plus simplement un chromate-chromique en dissolution dans l'acide nitrique, et le mordant double de fer et de chrome, indiqué par M. Lamy (2).

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1873.
(2) — — 1879.

Pour préparer le mordant de M. Gros-Renaud, on fait une solution de:

Bichromate	3 kil.
Eau chaude	5 litres
Acide nitrique à 36°	3 kil. 5

à laquelle on ajoute peu à peu un mélange de

Eau	4 litres
Glycérine à 28°	3/4 de litre

On obtient ainsi 10 litres 1/2 de liqueur marquant 30° Baumé. Cette solution est jaune brun et, après quelque temps, laisse déposer du salpêtre.

D'après ce chimiste pour mordançer les écheveaux de coton avec ce mordant, on l'amène à 4° B, on y passe le coton, on le tord, on le fait sécher, on le plonge quelques instants en eau ammoniacale au 1/10, on lave et il est alors prêt à recevoir la teinture. On obtient ainsi, en effet, des nuances foncées, mais mal unies par suite de la fixation inégale du chrome dans toute l'épaisseur de l'écheveau.

Quant au mordant Lamy, on le prépare en mélangeant deux solutions formées, l'une d'une solution de 147 grammes de bichromate de potassium dans 3 litres d'eau bouillante et l'autre de 130 grammes de sulfate ferreux dans un litre d'eau bouillante. On laisse poser 24 heures et on filtre. La liqueur obtenue marque 4° Baumé et est prête pour l'usage.

De la fixation des mordants de chrome. — Quel que soit le mordant de chrome employé, sa fixation, par précipitation, ne donne que de mauvais résultats. Les alcalis ou les sels alcalins tels que la soude, le silicate de soude, le carbonate de soude ne déterminent en effet la précipitation que de quantités très minimes d'oxyde de chrome, qui ne permettent d'obtenir en teinture que des nuances très pâles.

L'ammoniaque donne des résultats un peu meilleurs, mais son odeur n'en permet pas l'emploi dans les ateliers. Aussi, la meilleure méthode est-elle d'avoir recours à l'aération que l'on peut rendre assez régulière en ajoutant au

mordant un dixième environ de son volume de glycérine. Dans ces conditions, le coton, exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, ne sèche pas et la décomposition lente du mordant peut s'effectuer d'une façon à peu près uniforme. Les mordants dont on peu faire usage sont l'acétate de chrome, l'acétonitrate de chrome, et surtout les mordants de M. Gros-Renaud et de M. Lamy ; on les amène à 4° ou 5° Baumé, on leur ajoute 8 à 10 pour cent de glycérine, puis on y passe le coton que l'on étend à l'air pendant 24 à 36 heures. Pour achever ensuite sa fixation on le passe en bain faible de silicate de soude, on lave et on peut alors procéder à la teinture.

Enfin on a encore proposé de fixer de l'oxyde de chrome sur le coton en déterminant sa formation sur la fibre même à l'aide d'un réducteur. A cet effet, on fait un mélange d'une solution de bichromate de potasse et de bisulfite de soude, on en imprègne le coton que l'on soumet ensuite à un vaporisage. Sous l'influence de la chaleur le bichromate est réduit avec formation d'oxyde de chrome. Mais ce procédé n'a pas encore reçu d'application sérieuse, car en dehors de l'inconvénient qu'il présente de donner naissance à un dégagement d'acide sulfureux, il ne permet de fixer qu'une quantité trop minime de chrome qui, en outre, est en général repartie sur les fibres d'une façon inégale. On a même tenté, comme nous le verrons plus loin, d'ajouter au mélange de bichromate de potasse et de bisulfite de potasse la matière colorante elle-même de façon à réaliser une véritable couleur vapeur, mais, comme il en résultait une perte très notable de couleur, ce procédé n'a pas reçu d'application industrielle.

Mordants d'étain.

Le principal mordant d'étain est le stannate de soude ; cependant il faut aussi citer le chlorure stanneux ou sel d'étain et le chlorure stannique hydraté ou oxymuriate

d'étain qui ont encore reçu certaines applications dans les ateliers de teinture.

Le stannate de soude peut être préparé, d'après Robert et Dale, en traitant l'étain par une lessive bouillante de soude additionnée d'un peu d'azotite de soude. D'après M. E. Kaeffely (1), on l'obtient plus facilement en faisant bouillir de l'étain avec une lessive de soude en présence de litharge. Dans cette réaction, il se forme du plombite de sodium qui, à mesure de sa formation, est décomposé par l'étain que l'on a soin de maintenir en excès. La liqueur, concentrée à 35° Baumé, laisse déposer du stannate de soude cristallisé renfermant huit molécules d'eau. Ce sel se trouve aujourd'hui dans le commerce sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau.

Le modançage avec le stannate de soude s'effectue en passant les écheveaux de coton dans une solution de ce sel à 3° ou 5° Baumé, puis dans un bain d'alun qui détermine la précipitation sur la fibre d'une certaine quantité d'oxyde d'étain.

Quant au chlorure stanneux ou sel d'étain et à l'oxymuriate d'étain, leur emploi est très limité en teinture et leur principale application est dans l'avivage des rouges d'alizarine.

Le chlorure stanneux est préparé en faisant dissoudre, d'abord à froid, puis vers 70°, de l'étain dans de l'acide chlorhydrique. On fait évaporer et, quand la liqueur marque environ 75° B, on l'abandonne à la cristallisation. Le sel du commerce est en petits cristaux blancs, solubles, facilement altérables à l'air qui les transforme en un mélange de tétrachlorure et d'oxychlorure stanniques. Les eaux-mères de cristallisation du chlorure stanneux sont, en général, utilisées pour la fabrication de l'oxymuriate d'étain, soit par l'action du chlore, soit en y ajoutant de l'acide azotique mélangé d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, la

(1) *Journal de pharmacie*, t. 32, p. 272.

liqueur laisse déposer des cristaux, généralement un peu jaunâtres, qui constituent l'oxymuriate d'étain de commerce.

Mordants de plomb.

Les sels de plomb, employés en teinture, sont l'acétate, le pyrolignite de plomb et le sous-acétate de plomb.

Le pyrolignite de plomb est obtenu en saturant par de la litharge de l'acide pyroligneux et faisant évaporer jusqu'à ce que la liqueur chaude marque 83° Baumé. On laisse refroidir et le tout se prend alors en une masse solide, jaune, qui doit être opaque. Si le produit était transparent, il faudrait y remédier en le faisant refondre et y ajoutant un peu de litharge.

L'acétate de plomb est obtenu d'une façon analogue en saturant par de la litharge de l'acide acétique rectifié, à 7° B. On fait bouillir, puis on laisse poser et on décante la liqueur claire, qui doit être légèrement acide, dans une chaudière où on la fait évaporer jusqu'à 32° B. On l'introduit alors dans des cristallisoirs en tôle émaillée où le sel se dépose en petits cristaux incolores.

Enfin, le sous-acétate de plomb peut être obtenu facilement en faisant bouillir une solution d'acétate ou de pyrolignite de plomb avec un excès de litharge.

L'emploi des sels de plomb en teinture est assez restreint. Leur fixation sur la fibre s'effectue aisément en imprégnant le coton de la solution d'un des sels précédents et le plongeant ensuite dans de l'eau de chaux ou une dissolution de sulfate ou mieux de carbonate de soude.

CHAPITRE IV

MATIÈRES ASTRINGENTES

Noix de galle.

On désigne sous ce nom les excroissances anormales qui prennent naissance sur les chênes et particulièrement sur le *quercus infectoria*, par suite de la piqûre d'un insecte, le *cynips gallæ tinctoriæ*, dont la femelle, après avoir percé les bourgeons à peine formés des jeunes branches, y dépose un œuf qui bientôt se trouve enveloppé d'une excroissance sphérique, formée aux dépens des sucs propres de l'arbre. Après l'éclosion de l'œuf, la larve, à laquelle il a donné naissance, se nourrit aux dépens de cette excroissance jusqu'au jour de sa métamorphose en insecte ailé qui, après avoir percé la galle, s'échappe au dehors.

On donne le nom de *galles noires* ou galles *vertes* à celles qui ont été récoltées avant la sortie de l'insecte. Elles sont de nuance vert-noirâte, pesantes et recouvertes d'aspérités qui leur ont fait donner le nom de *galles épineuses*. Ce sont les plus riches en matières astringentes et les plus employées en teinture. Les *galles blanches* sont plus grosses, plus légères et plus ou moins vides à l'intérieur. Leur teinte extérieure est d'un blanc jaunâtre, elles sont, en outre, percées d'un petit orifice, elles sont peu riches en tannin et de beaucoup inférieures aux précédentes. Quant aux *galles en sorte*, elles sont constituées par un mélange en proportions variables des deux espèces précédentes.

Les principaux pays de production des noix de galle sont : la Turquie d'Europe, l'Istrie, la Hongrie, la Grèce, l'Asie Mineure, l'Armenie, le Kourdistan qui les reçoit de Mossoul, la Perse, l'Italie, l'Espagne et le midi de la France.

Dans le commerce on les classe, suivant leur qualité, en galles noires, galles blanches, galles d'Istrie, galles de Mo rée et galles légères.

Enfin, il faut encore citer une qualité inférieure de noix de galle récoltée en Hongrie, Styrie, Croatie, Piémont, provenant de la piqûre d'un insecte sur la cupule du gland du chêne ordinaire. Ces galles sont, en général, connues dans le commerce sous les noms de *Knoppern* ou gallons de Hongrie ou du Piémont. Elles sont de couleur jaune rougeâtre, légères et peu riches en principes astringents.

Sumac.

On désigne dans le commerce sous le nom de sumac la poudre grossière obtenue par la trituration des feuilles et des menues branches de plusieurs arbrisseaux du genre *rhus*, appartenant à la famille des Térébenthacées, qui croissent spontanément dans tout le midi de l'Europe. Le sumac du midi de la France et spécialement des environs de Montpellier porte le nom de *redoul* ou *redon*, cette variété est produite par les feuilles et les écorces des jeunes branches du *coriaria myrtifolia*, ou herbe aux tanneurs ou des teinturiers.

Il y a de très grandes différences entre la teneur en tannin des diverses variétés de sumac.

Le meilleur et le plus estimé est le *sumac de Sicile*, que l'on récolte principalement aux environs de Palerme. Il est en poudre fine, de couleur vert tendre tirant sur le jaune et d'odeur forte et pénétrante. Puis viennent les sumacs d'Espagne (Malaga ou Priego, Molina-Valladolid) qui sont moins estimés, les sumacs du Portugal ou de Porto qui ont beaucoup d'analogie avec ceux de Malaga, les sumacs d'Italie et enfin les sumacs de France (Fauvis, Donzère, Redoul, Pudis). Le sumac est souvent employé en teinture pour les engallages sous forme d'extrait solide ou d'extrait liquide à 30° Baumé.

Les décoctions de sumac doivent toujours être préparées peu de temps avant d'en faire usage. Elles entrent, en effet, très facilement en fermentation et l'acide tannique qu'elles renferment se trouve alors transformé en acide gallique. D'après M. Crace-Calvert, on pourrait obvier à cet inconvénient en leur ajoutant une petite quantité d'acide phénique.

Gallons du Levant, Avelanéde, Vallonnée.

On donne ce nom aux grandes cupules du gland du *quercus ægilops* qui croît dans les îles de l'archipel grec, en Asie Mineure et dans tout le Levant. C'est de Smyrne surtout qu'il s'en expédie les plus grandes quantités pour l'Angleterre.

Dividivi ou libidivi.

Le dividivi, encore appelé *bablah* d'Amérique, est la gousse d'un arbre de la famille des Légumineuses. Il en existe deux espèces : le *dividivi du Pérou* et le *dividivi de l'Orénoque*. Le dividivi du Pérou est une gousse, longue d'environ sept centimètres, souvent recouverte d'une substance résineuse noire ; celui de l'Orénoque se présente sous forme d'une gousse longue de cinq à dix centimètres, recourbée et tortueuse, de teinte rouge avec des taches noires, il nous vient de l'Amérique Méridionale et des Antilles. Le dividivi est surtout employé pour le tannage des peaux.

Bablah ou neb-neb ou gousse d'Inde.

Le bablah est la gousse d'un arbre du genre *acacia* qui croît dans l'Inde, au Sénégal, en Chine et en Egypte. Cette gousse, longue de neuf à onze centimètres, renferme une assez forte proportion de tannin et d'une matière colorante rouge.

Le bablah est, en général, d'un gris noir, recouvert d'un léger duvet blanchâtre et se distingue assez facilement du

bablah du Sénégal qui est de couleur rousse et brillante. Le bablah de l'Inde cède à l'eau 49 0/0 de principes solubles et celui du Sénégal 57 0/0. Malgré cette différence, le bablah de l'Inde paraît préférable à celui du Sénégal comme plus riche en tannin.

Myrobolans.

Ce sont les noix desséchées du *Terminalia chebula* des Indes orientales. On les importe de Calcutta. Elles sont utilisées pour le tannin qu'elles renferment.

Ecorce de chêne et de châtaignier.

L'écorce de chêne, quoiqu'assez riche en tannin, n'est pas ordinairement employée en teinture, mais on fabrique avec l'écorce de châtaignier un extrait sec et un extrait liquide à 20° Baumé dont on fait aujourd'hui un assez grand usage pour la teinture en noir.

Ecorce de quebracho.

Le quebracho est un arbre de la famille des Térébenthacées qui croit dans le nord de la République Argentine. Son bois sert à la fabrication d'un extrait et son écorce est employée comme matière tannante, elle renferme environ 18 0/0 de tannin. Le quebracho rouge paraît devoir sa couleur à une gomme résine, soluble dans l'alcool. On le trouve en général dans le commerce sous forme de poudre et on s'en sert depuis quelque temps en teinture sur laine pour obtenir des nuances marron, par des procédés analogues à ceux employés pour la teinture en cachou, mais ces nuances sont moins pures et plus ternes que celles fournies par cette dernière matière colorante.

D'après M. Rhem (1), l'extrait de quebracho pourrait aussi être employé sur coton pour remplacer le cachou. Les

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1880, p. 487.

procédés de teinture seraient les mêmes et consisteraient toujours à développer, par un passage en bichromate de potasse, la nuance modifiée ou non par un mordançage préalable en sulfate de fer. A poids égal, l'extrait de québracho donne un rendement plus fort que le cachou, aussi bien dans les tons jaunes que dans les tons gris, c'est-à-dire que la force de la matière colorante, ainsi que la richesse en tannin, sont plus considérables que dans le cachou et, vu le prix moins élevé de cet extrait, il pourrait, dans certains cas, y avoir avantage à en faire usage, malgré le ton un peu plus grisâtre de la nuance fournie par cet extrait, comparée à celle du cachou.

Écorce de palétuvier (1).

L'écorce de palétuvier est fournie par un arbre de la famille des Rhizophorées, originaire des régions tropicales ; ces végétaux vivent sur les bords de la mer, où ils enfoncent leurs racines dans la vase et forment d'épais fourrés qui s'étendent jusqu'à la limite des eaux. Cette écorce est astringente et ressemble à celle du vieux chêne, quoique d'une coloration plus brune. Elle renferme beaucoup de tannin et une matière colorante. Elle fournit en teinture des nuances analogues à celle de l'écorce de québracho, mais plus faibles.

Rove (2).

C'est une galle récemment introduite dans le commerce et qui est produite par la piqûre d'un insecte sur une espèce de chêne qui pousse dans l'Asie-Mineure. Elle est légère, poreuse. Son diamètre atteint souvent 5 à 6 centimètres. Extérieurement d'un brun rougeâtre, elle devient plus

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1880, p. 487.
(2) *Journal of applied science*, 1882.

foncée en vieillissant. Elle a la forme d'une poire allongée. Sa teneur en tannin est d'environ 27 0/0. On la trouve dans le commerce en poudre ou comprimée sous forme de briques.

Acides tanniques.

On a donné le nom de tannin ou acide tannique à divers principes immédiats auxquels les substances astringentes doivent leurs principales propriétés. Ces divers principes avaient d'abord été considérés comme identiques, mais des travaux plus récents ont démontré qu'il n'en était pas ainsi et que, tout en présentant des propriétés caractéristiques analogues, leur composition chimique n'était pas la même. Ce sont des acides faibles, à saveur astringente, formant avec les sels de fer des combinaisons bleu noir ou vertes, précipitant les solutions de gélatine et c'est à ces propriétés communes qu'ils doivent leurs importantes applications dans l'industrie.

De toutes les variétés de tannins, les mieux étudiées sont le tannin de la noix de galle ou acide gallo-tannique et le tannin du chêne ou acide quercitannique.

Tannin de la noix de galle ou acide gallo-tannique. — On le prépare industriellement en soumettant les noix de galle à l'action d'un mélange de neuf parties d'éther et une partie d'eau. Après 24 heures de contact, on laisse écouler le liquide dans un vase inférieur où il se sépare en deux couches. La couche supérieure est une dissolution d'acide gallique et d'un peu de tannin dans l'éther, tandis que la couche inférieure est une dissolution sirupeuse de tannin dans l'éther aqueux. On soutire cette dernière et on la fait évaporer. Le résidu, assez fortement chauffé, se boursoufle en prenant une teinte jaunâtre, devient friable et il n'y a plus qu'à le réduire en poudre ; c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce.

Ainsi préparé, le tannin se présente sous forme d'une

masse jaune pâle, amorphe, sans odeur. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther ; sous l'influence de la chaleur il fond, puis, vers 210°, il se décompose en acide carbonique, acide pyrogallique qui se sublime en acide métagallique qui reste comme résidu et dont la proportion augmente avec la température.

Les solutions aqueuses de tannin sont précipitées par la gélatine. Avec les sels de fer, elles donnent un précipité bleu très foncé, presque noir, avec les solutions d'émétique un précipité blanc. Elles précipitent également la plupart des couleurs d'aniline, chauffées avec des solutions étendues d'acide sulfurique ou de soude ou de potasse, elles donnent naissance à de l'acide gallique.

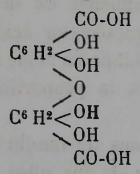
La décoction de noix de galle, abandonnée à elle-même quelque temps au contact de l'air, subit la même transformation par suite d'une sorte de fermentation qui s'établit dans la masse, mais que l'on peut, paraît-il, entraver si l'on ajoute environ 1 0/0 de phénol à la liqueur.

De nombreux travaux ont été exécutés dans le but d'établir la constitution du tannin et ses rapports avec l'acide gallique que Wetherilt avait d'abord considéré comme un isomére.

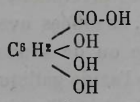
Strecker, le premier, émit l'opinion que le tannin était un glucoside de la composition $C^{27}H^{22}O^{17}$ qui, sous l'influence des acides étendus, des alcalis ou des ferments, se décomposait en acide gallique et sucre. Mais cette manière de voir se trouve en opposition avec les résultats des expériences de Knop, Stenhouse et Rochelder. En effet MM. Lœwe (1) et Schiff (2) parvinrent à démontrer que le tannin n'était pas un glucoside, mais devait être considéré comme un anhydride de l'acide gallique ou acide digallique, résultat que M. Hlasiwetz avait primitivement admis.

(1) *Journal für praktische chemie*, t. CII, p. 111.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLXX, p. 43.

L'acide gallotannique doit donc être représenté par la formule suivante :



la formule de l'acide gallique étant :



Tannin de l'écorce de chêne ou acide quercitannique. — Les indications données par Grabowiski, Oser et Johansen sur l'écorce de chêne, semblaient avoir démontré que cet acide est un glucoside, opinion que les récents travaux de M. C. Etti (1) ne permettent plus d'admettre.

D'après cet auteur, pour préparer l'acide tannique du chêne, on sèche l'écorce, on la pulvérise et on la fait passer à travers un tamis. On l'épuise par l'alcool étendu à une douce température, on filtre et on extrait par l'acétate d'éthyle, après avoir ajouté un peu d'éther au liquide pour faciliter la séparation des deux couches ; puis on chasse l'acétate d'éthyle par la distillation. Le résidu alcoolique de la distillation laisse déposer des cristaux qui ne sont autres que de l'acide ellagique. Les eaux-mères évaporées, laissent un mélange d'acide tannique, de phlobaphène (anhydride de l'acide tannique), d'acide gallique et d'une résine amorphe. On enlève les deux dernières substances par solution dans l'éther, puis on dissout l'acide tannique dans un mélange

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXXV, p. 619 et *Monatschefte für chemie*, t. I, p. 262.

de trois parties d'acétate d'éthyle et une partie d'éther ; le phlobaphène reste insoluble. Après avoir distillé le mélange des éthers, préalablement neutralisés par le carbonate de soude, on évapore au bain-marie et on obtient l'acide tannique sous forme d'une poudre rosée. Sa solution alcoolique précipite en jaune l'acétate de plomb. Il colore le chlorure ferrique en bleu foncé et finit par donner un précipité. Sa composition correspond à la formule $C^{17}H^{16}O^{9}$. Chauffé à 130°-140° il se transforme en un anhydride $C^{34}H^{30}O^{17}$ qui est identique avec le phlobaphène qui se trouve dans l'écorce de chêne. Enfin, chauffé dans certaines conditions avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide gallique avec production de chlorure de méthyle, ce qui a permis à M. Etti d'émettre l'hypothèse que l'acide tannique du chêne serait de l'acide gallo-tannique ordinaire dans lequel trois groupes méthyle seraient substitués à trois hydrogènes hydroxyliques et qu'il aurait pour formule :

$$C^{6}H^{2}\left\langle\begin{array}{l} CO\text{-}OH \\ OH \\ O(CH^{3}) \end{array}\right. \qquad C^{6}H^{2}\left\langle\begin{array}{l} O \\ O(CH^{3}) \\ O(CH^{3}) \\ CO\text{-}OH \end{array}\right.$$

Acide tannique du dividivi, des myrobolans et du gallon de Hongrie. — D'après M. J. Lœwe (1), l'acide tannique du dividivi, auquel il donne le nom d'acide *ellagotannique*, ne serait pas identique à celui de la noix de galle, comme du reste l'avait déjà fait observer Stenhouse. Il lui attribue la formule $C^{14}H^{10}O^{10}$ qui diffère de celle de l'acide gallo-tannique par un atôme d'oxygène en plus.

L'acide ellagotannique possède des réactions qui se rapprochent de celles du tannin ordinaire. Il précipite les

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXIV, p. 416 et 417.

solutions de gélatine, d'albumine, des alcaloïdes et d'émétique. Il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune fauve. Chauffé avec de l'eau, il se transforme en acide ellagique $C^{14}H^{6}O^{8}$. D'après le même auteur, le tannin contenu dans les myrobolans serait identique à l'acide ellagotannique du dividivi, tandis que celui du gallon de Hongrie ou de Piémont ne serait autre que de l'acide gallo-tannique $C^{14}H^{10}O^{9}$.

Dosage du tannin. — Le dosage de l'acide tannique, dans les différentes substances astringentes du commerce, présente d'assez grandes difficultés ; en outre, comme cet acide se trouve assez souvent mélangé avec l'acide gallique, avec lequel il possède un assez grand nombre de propriétés communes, la détermination des proportions relatives de ces deux acides est une opération, en général, assez délicate. Aussi a-t-il été publié un nombre considérable de procédés d'analyse des matières astringentes et, ne pouvant tous les résumer ici, nous nous contenterons d'indiquer ceux qui nous ont paru fournir les meilleurs résultats :

Procédé Hammer (1). — On prépare une solution avec un poids connu de la matière astringente à examiner, on en prend la densité avec un aréomètre, puis on précipite l'acide tannique au moyen de la poudre de peau sèche, l'acide gallique reste en solution ; on filtre et on détermine une seconde fois la densité du liquide. La différence entre les densités fait connaître la proportion d'acide tannique contenue dans la liqueur ; il suffit pour cela de consulter une table dressée par l'auteur.

Procédé Terreil (2). — Ce procédé est fondé sur l'absorption de l'oxygène par le tannin en présence de liqueurs alcalines. On se sert pour cela d'un appareil (fig. 12) qui se compose d'un tube de verre gradué de $0^{m},020$ de diamètre et d'environ 130 centimètres cubes de capacité, fermé à sa

(1) *Journal für praktische chemie*, LXXXI, p. 159.
(2) *Comptes-rendus*, t. 78me, p. 690.

partie supérieure par un bouchon à l'émeri ; la partie inférieure est effilée et porte un robinet de verre ; entre ce robinet et le zéro de la graduation se trouve un espace de 20 centimètres cubes dans lequel on introduit une solution de potasse caustique contenant le tiers de son poids d'alcali.

Pour faire un essai, on réduit la matière astringente en poudre fine et on en pèse 0 gr. 100 à 0 gr. 200 que l'on enveloppe d'un peu de papier non collé ; si la substance est liquide, on la pèse dans un petit tube bouché. D'autre part, on introduit la solution de potasse dans le tube, jusqu'au zéro, en aspirant par le haut du tube la liqueur alcaline, dans laquelle on fait plonger son extrémité effilée ; on ferme le robinet, on incline le tube et l'on fait glisser dans l'intérieur la matière ; on bouche l'appareil, puis on l'agite à plusieurs reprises, en ayant soin d'ouvrir de temps à autre le robinet au-dessus d'un vase rempli d'eau pour combler l'absorption. Après vingt-quatre heures, l'opération est terminée, on plonge l'appareil en entier dans l'eau pour l'amener à la température ambiante, puis on ouvre le robinet pour déterminer l'absorption finale et on lit sur la graduation du tube la quantité d'oxygène absorbé en tenant compte de la température et de la pression. Sachant que 0 gr. 100 de tannin absorbent 20 centimètres cubes d'oxygène, il est facile d'apprécier la richesse en tannin de la substance analysée. Si la matière renfermait de l'acide gallique qui absorbe également l'oxygène avec une grande facilité, il faudrait répéter une seconde expérience sur la matière préalablement débarrassée de son tannin par de la peau animale. La différence observée entre les deux résultats donnerait la proportion réelle de tannin.

Fig. 12.

Richesse en tannin des principales matières tannantes commerciales.

	Tannin	
Galles d'Alep	60 à 77	pour 100.
— de Chine	58 à 77	—
— de Smyrne	33 à 60	—
Écorce de chêne centenaire	8,00	—
— de jeune chêne	10,80	—
— de chêne ordinaire	6,25	—
— de pin ordinaire	7,33	—
— de jeunes pins	12,00	—
— de québracho	18,00	—
— de hêtre	2,00	—
— de marronnier d'Inde	4,30	—
— d'orme	2,70	—
— de saule ordinaire	2,20	—
— de sycomore	16,00	—
— d'aulne	36,00	—
Sumac	13 à 19	—
Mimosa	31,00	—
Dividivi	49 à 19	—
Rove	27,00	—
Bablah	14,50	—
Racine de tormentille	31,00	—
Valonia	19 à 26	—
	Acide cachoutannique	
Cachou de Bombay	54,4	pour 100.
— de Bengale	38,2	—
— de Gambier	36 à 40	—

De l'emploi du tannin et des matières astringentes comme mordants

L'emploi des matières astringentes en teinture est très ancien, et l'une de leurs plus importantes applications était dans la fabrication des rouges d'Andrinople où l'on en faisait

usage pour l'opération connue sous le nom d'engallage. On se servait pour cela de décoctions de noix de galle, de sumac, etc... dont l'emploi était de déterminer une fixation plus rapide et plus complète du mordant d'alun. Aujourd'hui, depuis l'usage des couleurs d'aniline, l'emploi des matières astringentes s'est considérablement développé. Le tannin est, en effet, un des meilleurs fixateurs de ces couleurs, avec lesquelles il forme des laques insolubles faciles à réaliser sur les fibres mêmes du coton.

D'après Crace-Calvert, l'acide tannique agit seul en teinture. Ainsi en teignant deux pièces de calicot mordancées en fer, l'une en solution d'acide tannique et l'autre d'acide gallique, elles sortent toutes les deux noires ; mais si on les laisse chacune quelques jours dans leur bain de teinture, le tissu à l'acide tannique restera noir, mais l'autre sera décoloré, l'acide gallique réduisant l'oxyde ferrique en oxyde ferreux qui ne donne plus de noir.

Il faut donc avoir soin de conserver toujours bien sèches les matières contenant du tannin, afin d'éviter la fermentation qui transformerait l'acide tannique en acide gallique. C'est ainsi, par exemple, que le sumac perd beaucoup de sa valeur avec le temps.

Le tannin ou les substances astringentes peuvent jouer en teinture trois rôles assez distincts :

1° Celui de déterminer une combinaison insoluble avec la matière colorante, comme dans le cas de la fixation simple des couleurs d'aniline. Pour arriver à ce résultat, il suffit d'imprégner le coton d'une solution de tannin, puis, après l'avoir tordu bien également, de le passer dans un bain de matière colorante. Mais ce procédé présente quelques inconvénients ; si le bain de teinture, en effet, n'est pas assez concentré, la réaction ne se fait pas assez vite et une certaine quantité de tannin peut se dissoudre dans le liquide où elle précipite, en dehors de la fibre, de la matière colorante qui se trouve ainsi perdue. On a recommandé, pour éviter cet inconvénient, de faire sécher le coton après son passage en

matière astringente. La diffusion du tannin dans le bain de teinture se trouve ainsi, en effet, un peu entravée, mais comme cette méthode présente le grave inconvénient de donner des nuances mal unies, il est toujours préférable d'effectuer, avant la teinture, une véritable fixation du principe astringent. On se sert à cet effet de solutions d'émétique ou de gélatine capables de former avec le tannin des combinaisons insolubles. Dans ce but, le coton est d'abord passé en bain tiède de tannin ou d'une matière astringente quelconque, puis dans une solution d'émétique ou de gélatine. Le tannin se trouve ainsi fixé sur la fibre, on lave et on peut alors procéder à la teinture sans crainte de perte de matière colorante. Cette méthode permet, en outre, d'obtenir des nuances aussi foncées qu'on le désire.

2° Celui de déterminer la fixation d'un mordant qui, soit seul, soit par le tannin avec lequel il est combiné, doit donner naissance à la laque colorée. Tel est le cas de la fixation des mordants d'alumine, d'étain ou de fer par l'emploi des substances astringentes. Avec certaines couleurs ce mordant double n'agira que par l'un de ses principes constituants, comme, par exemple, avec l alizarine qui, sur coton mordancé en alumine et engallé, n'agira que sur l'alumine, tandis que dans d'autres cas, la matière colorante se combinera tout à la fois au métal et au tannin.

3° Celui de produire avec les mordants ferrugineux une couleur d'un violet noirâtre, à laquelle viendra s'ajouter la nuance du colorant que le mordant est destiné à fixer. C'est ainsi que l'on peut réaliser, avec une quantité relativement minime d'alizarine, des violets très foncés sur un mordant de pyrolignite de fer fixé au tannin, alors qu'avec cette même quantité d'alizarine on ne pourrait obtenir qu'un violet beaucoup moins intense de nuance, en faisant usage du même mordant de fer mais fixé par une autre méthode. Il en sera de même pour plusieurs autres couleurs telles que le vert malachite, le bleu méthylène qui, sur mordant de tannate de fer, pourront donner des verts et des bleus pres-

que noirs, ce qui permettra de réaliser une économie considérable de matière colorante. En un mot le tannate de fer jouera, dans ce cas, le double rôle de mordant et de *pied*.

Enfin, avec le tannin uni au fer, on peut encore obtenir des noirs ou des gris sans le concours d'aucune autre matière colorante.

CHAPITRE V

DES MATIÈRES PREMIÈRES

EMPLOYÉES POUR LA FABRICATION DES COULEURS ARTIFICIELLES

Goudron de houille.

Le goudron de houille est encore, jusqu'à présent, la seule matière dont on retire industriellement les nombreux produits qui constituent les matières premières de la fabrication des couleurs artificielles.

Ce goudron est fourni aujourd'hui, en quantités immenses, par les fabriques de gaz d'éclairage et de coke métallurgique. C'est un produit des plus complexes, dont la composition varie, surtout au point de vue des proportions relatives des corps qui le composent, suivant la nature de la houille qui lui a donné naissance et le mode de distillation auquel cette dernière a été soumise.

Sans entrer ici dans l'énumération des nombreux composés, neutres, acides ou basiques, que fournit le goudron à la distillation, qu'il nous suffise d'indiquer que ce sont les carbures benzéniques (benzine, toluène, xylène, etc...), les phénols, la naphtaline et l'anthracène qui présentent le plus d'importance comme étant le fondement de la fabrication des couleurs nouvelles.

La première opération à faire subir au goudron est sa déshydratation, dont le but est d'éliminer toute l'eau qu'il retient en suspension et qui, lors de la distillation, pourrait donner lieu à des boursouflements dangereux. Pour cela le goudron est introduit dans une vaste chaudière où on le chauffe par un courant de vapeur. Un chapiteau muni d'un

serpentin permet de condenser les produits très volatils qui se dégagent et, quand l'opération est terminée, on fait écouler, par un robinet de vidange, l'eau qui s'est réunie au fond de la chaudière et on envoie le goudron encore chaud dans les appareils de distillation. Ceux-ci se composent de grandes chaudières chauffées sur voûte, munies d'un dôme que l'on peut mettre en communication, à volonté, à l'aide de robinets, avec plusieurs serpentins. Une rigole disposée dans la chaudière, au-dessus du niveau du liquide, permet de recueillir les produits condensés sur les parois et de les envoyer directement, par un tube incliné, dans les serpentins. Cette disposition ingénieuse rend la distillation beaucoup plus rapide.

Grâce aux deux ou trois serpentins dont est muni chaque appareil, on peut déjà opérer un premier fractionnement. On obtient ainsi les *huiles légères* distillant jusqu'à 150°, les *huiles moyennes* de 150° à 200° et enfin au-delà, jusqu'à 400° environ, les *huiles lourdes*. Arrivé à ce point, l'opération est terminée, on laisse tomber le feu et l'on coule le résidu encore chaud de la chaudière dans de grands récipients en tôle ou il se solidifie, il constitue dans cet état le *brai* que l'on utilise pour la fabrication des charbons agglomérés et la confection de l'asphalte artificiel.

Carbures benzéniques. — On les obtient en soumettant les huiles légères et moyennes à une nouvelle rectification, on recueille séparément ce qui passe avant 120°, puis de 120° à 150° et enfin de 150° à 190°, et le résidu de la distillation est réuni aux huiles lourdes. Les hydrocarbures ainsi obtenus ne sont pas purs et renferment des corps basiques, tels que l'aniline et ses homologues, des acides et des phénols. Pour les épurer, on les traite dans de grands bassins en bois, doublés de plomb, par de l'acide sulfurique qui s'empare des bases et dissout en même temps tous les carbures de la série grasse. On laisse poser pour soutirer l'acide, on lave l'essence surnageante avec de l'eau, puis on la soumet à un battage énergique avec une solution de

soude caustique destinée à enlever les phénols et les acides sulfoconjugués qui ont pu se former dans l'opération précédente. On laisse poser de nouveau, on soutire la lessive que l'on conserve pour la préparation du phénol, et l'essence est envoyée dans un alambic et soumise à plusieurs rectifications, entre des limites convenables de température. On obtient ainsi des mélanges, en proportions variables, de benzine, de toluène, de xylène et de leurs homologues supérieurs. Ces mélanges sont vendus sous le nom de *benzols*, d'après un titre de distillation connu. Leur essai s'effectue en soumettant 100^{cc} du produit à la distillation dans un petit ballon, muni d'un refrigérent, et recevant le produit distillé dans une éprouvette graduée.

Pour un benzol 50 0/0, 50^{cc} doivent avoir distillé avant 100°.

Pour un benzol 50-90 0/0, 50^{cc} doivent avoir distillé avant 100° et 90^{cc} avant 120°.

Il est toujours entendu que la distillation doit être terminée et qu'il ne doit pas rester de résidu dans la cornue quand la température a atteint 135°.

Dans le principe, l'emploi de ces mélanges put suffire à l'industrie, mais bientôt la fabrication de certaines couleurs exigea l'emploi d'hydrocarbures dans un état complet de pureté et c'est à M. Coupier que revient l'honneur d'avoir résolu industriellement ce problème. Son appareil se compose d'une chaudière surmontée d'une colonne à plateaux semblable à celle dont on fait usage pour la rectification des alcools. A sa partie supérieure, cette colonne est en communication, par un tube, avec une série de récipients disposés à l'intérieur d'une bâche, remplie d'huile ou d'une solution de chlorure de calcium, que l'on peut chauffer par un courant de vapeur. Chaque récipient est muni d'un tuyau de chute qui va rejoindre la colonne et le dernier est en communication avec un serpentin refroidi. On introduit dans la chaudière le mélange à rectifier et on le porte à l'ébullition. Si l'on veut préparer la benzine, on maintient la température

de la bâche à 80°, c'est-à-dire à environ 1 ou 2 degrés plus bas que le point d'ébullition de l'hydrocarbure que l'on se propose d'obtenir. Dans ces conditions, tous les produits dont le point d'ébullition est supérieur à 80° se condensent et retombent dans la colonne, tandis que la benzine seule reste à l'état de vapeur et va se condenser dans le serpentin. Pour obtenir le toluène, la température de la bâche sera maintenue vers 109° et ainsi de suite. Grâce à ce mode de distillation, on trouve aujourd'hui dans le commerce les carbures benzéniques dans un état complet de pureté, c'est-à-dire passant en entier à la distillation en un ou deux degrés.

Naphtaline. — La naphtaline s'extrait des huiles lourdes d'où elle se sépare souvent spontanément, en quantité assez notable, après quelques jours de repos ; mais on l'obtient plus facilement en rectifiant ces mêmes huiles et exposant à l'action du froid les portions passant entre 200° et 230°. La naphtaline qui se dépose est essorée et, pour la purifier, on la soumet à des lavages à l'acide sulfurique et à la soude caustique, après quoi on la distille en recueillant ce qui passe entre 210° et 230°. Cette opération s'effectue dans une cornue chauffée à feu nu dont le serpentin est maintenu à 80°. La naphtaline ainsi obtenue à l'état liquide est coulée dans des moules en verre ou en bois légèrement coniques, où elle se solidifie et prend la forme du soufre en canon. C'est dans cet état qu'elle est livrée au commerce. Pour l'obtenir sous forme de cristaux, on la sublime.

La naphtaline obtenue par sublimation se présente sous forme de belles lames blanches, brillantes. Elle fond à 79°,2 et bout de 216°,8 à 217°,2 (Kopp), mais se sublime déjà à une température moins élevée. Elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther et les essences.

La naphtaline, au point de vue de la fabrication des couleurs, sert principalement à la préparation de la naphtylamine que l'on obtient par des réactions semblables à

celles par lesquelles on transforme la benzine en aniline, et à la préparation des naphtols α et β, que l'on obtient aujourd'hui industriellement par le procédé de MM. Wurtz, Kélulé et Dusart. La naphtylamine et les naphtols sont surtout employés dans la fabrication des couleurs du groupe azoïque.

Anthracène. — L'anthracène se rencontre dans les dernières portions de la distillation du goudron de houille, c'est-à-dire dans les produits passant au delà de 300°. On l'extrait des huiles lourdes qui, soumises à la distillation, donnent, vers 340°, un produit qui, par le refroidissement, se prend en une masse de consistance butyreuse et de couleur verdâtre, qu'on désigne sous le nom d'*huile verte à anthracène*. Si, dans la distillation du goudron, au lieu d'arrêter l'opération au moment où le brai a pris la consistance voulue pour la fabrication des briquettes, on pousse la distillation plus loin, de façon à n'avoir qu'un résidu de coke, le rendement en anthracène se trouve augmenté dans une assez notable proportion, mais il est alors mélangé de carbures supérieurs, entre autres de chrysène, qui en rendent l'épuration beaucoup plus difficile. Pour extraire l'anthracène des huiles vertes, on commence d'abord par les essorer, de façon à éliminer la majeure partie des huiles qu'elles renferment, le résidu, resté dans la turbine, est soumis à l'action des filtres-presses, puis exprimé une dernière fois dans une presse hydraulique dont les plateaux sont maintenus à une température de 40° par un courant de vapeur ; le produit ainsi obtenu se présente sous forme d'une masse verdâtre, renfermant de 50 à 60 0/0 d'anthracène. Pour le purifier, on l'épuise à plusieurs reprises par des huiles légères de goudron ou de pétrole. La masse est ensuite turbinée, puis chauffée jusqu'à ce qu'elle entre en fusion. Après son refroidissement, on obtient une matière légèrement verdâtre, à cassure cristalline, renfermant 95 0/0 d'anthracène et fondant de 205° à 208°.

Pour avoir l'anthracène tout à fait pur, il faut le sublimer,

après l'avoir soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

Le dosage de l'anthracène dans les anthracènes bruts du commerce présente une grande importance. La meilleure méthode est celle de M. Luck, modifiée par MM. Meister, Lucius et Brüning et basée sur la transformation du carbure en anthraquinone.

Dans un petit ballon d'environ 100^{cc}, on introduit 1 gr. de l'anthracène à essayer avec 45^{cc} d'acide acétique cristallisable. Le ballon est muni d'un long tube vertical destiné à condenser les vapeurs et d'un petit entonnoir à robinet dans lequel on introduit 15 gr. d'acide chromique dissous dans 10^{cc} d'acide acétique et 10^{cc} d'eau. On porte le contenu du ballon à l'ébullition, puis on y fait tomber goutte à goutte, en deux heures, la solution d'acide chromique. On prolonge encore l'ébullition pendant deux heures, puis on abandonne le tout au repos pendant douze heures. On verse alors la liqueur dans un verre et on y ajoute 400^{cc} d'eau. Il se forme un précipité cristallin d'anthraquinone que l'on recueille sur un filtre, au bout de trois heures. On le lave successivement à l'eau, à la potasse faible bouillante, puis à l'eau bouillante. A l'aide d'une pipette on le fait tomber dans une capsule et on le sèche à l'étuve à 100°. On lui ajoute 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant à 68° B, on maintient le tout dix minutes à 100° et, après douze heures de séjour dans un endroit humide, on étend la liqueur de 200^{cc} d'eau. On recueille, sur un filtre taré, le précipité d'anthraquinone, on le lave comme précédemment, on le sèche et on le pèse. Il n'y a plus alors qu'à l'incinérer pour en déduire les cendres. Le poids obtenu par différence, multiplié par 0,8556, donne la proportion d'anthracène pour cent.

L'anthracène pur se présente sous forme de cristaux lamelleux, d'un blanc éclatant, doués d'une fluorescence violette. Il fond à 213° et entre en ébullition vers 360°. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le pétrole. Le chlore et le

brôme donnent avec lui des dérivés de substitution. Traité par l'acide sulfurique il peut donner deux acides anthracéno mono et disulfoniques. Enfin, par l'action des agents oxydants, il se transforme en anthraquinone.

Phénol. — Le phénol ou acide phénique s'extrait des lessives de soude caustique qui ont servi à épurer les huiles du deuxième fractionnement et, spécialement, celles ayant distillé de 150° à 230°. Ces lessives, abandonnées au repos, laissent remonter un peu d'huile que l'on décante, puis la liqueur inférieure est saturée par de l'acide chlorhydrique. L'acide phénique, mis en liberté, se sépare et vient former à la surface une couche huileuse que l'on soumet à la distillation. Les parties qui passent les premières, contenant un peu d'eau, sont mises de côté et les portions qui distillent ensuite sont envoyées dans des récipients maintenus dans un endroit froid où l'acide phénique cristallise. On a proposé, pour éviter la présence de l'eau pendant la distillation, de sécher le produit brut sur du chlorure de calcium ou encore d'y insuffler, quand il est chaud, un courant d'air sec.

Dans tous les cas, le phénol, ainsi obtenu, n'est pas pur ; pour le purifier, on le mèt à égoutter dans de grands entonnoirs, on comprime fortement ses cristaux, puis on les soumet à une nouvelle rectification qui peut s'effectuer dans un appareil semblable à celui employé par M. Coupier pour l'épuration des benzols. On peut ainsi obtenir un phénol assez pur, distillant vers 185° à 188°.

A l'état de pureté, le phénol se présente sous forme d'aiguilles incolores, de saveur caustique et possédant une odeur de fumée. Il fond à 37° et bout à 183°-184°. Il se dissout dans 20 fois environ son poids d'eau, mais des traces d'eau le liquéfient. Il est vénéneux et constitue un antiseptique énergique. Il se combine aux bases pour former des composés analogues aux sels. Traité par l'acide nitrique, il donne des dérivés nitrés dont le plus important est le trinitrophénol ou acide picrique que l'on emploie comme matière colorante jaune dans la teinture de la laine et de la soie, mais qui n'a aucune affinité pour les fibres végétales.

Deux méthodes peuvent être employées pour faire l'essai des phénols du commerce. D'après M. Hager, on prend 5cc de l'échantillon à essayer et on les agite avec 3 centimètres cubes d'un mélange de potasse caustique ($d = 1,34$) et d'alcool à 95 degrés; on ajoute alors 5 centimètres cubes d'essence de pétrole et on agite de nouveau ; on laisse reposer ; lorsque les liquides se sont séparés, on lit le volume de la couche inférieure, qui primitivement était de 3cc, et la quantité dont elle a augmenté indique la proportion de phénol contenue dans 5cc de l'échantillon.

Le second procédé dû à M. Schœdler, est basé sur ce fait que le phénol se combine à chaud avec l'acide sulfurique pour former de l'acide sulfophénique, tandis que les produits goudronneux se trouvent carbonisés. En saturant la liqueur par du carbonate de baryum, l'acide sulfophénique passe à l'état de sel de baryum soluble et, en déterminant la proportion de baryum qui s'y trouve, on peut en déduire celle du phénol : on prend 2 à 3 grammes du phénol à essayer, et on les traite avec précaution par une égale quantité d'acide sulfurique, on maintient le mélange à 50 ou 60°, puis on y ajoute de l'eau et on sature la liqueur par du carbonate de baryum. On filtre ; à la liqueur filtrée on ajoute de l'acide sulfurique, on recueille le précipité de sulfate de baryum, on le pèse et, de son poids, on en déduit celui du phénol.

CHAPITRE VI

MATIÈRES COLORANTES

DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE

Alizarine.

« Malgré l'apparition récente et inattendue des dérivés de « l'aniline, écrivait en 1867 M. Schutzemberger dans son « traité des matières colorantes, il est permis de prévoir que « les articles garancés formeront encore longtemps une des « branches les plus intéressantes de l'impression et de la « teinture et que cette précieuse rubiacée ne sera détrônée « que par la découverte encore à faire de l'alizarine artificielle, « c'est-à-dire du principe immédiat qui lui communique ses « qualités. » Ces paroles devaient recevoir une prompte confirmation. Un an plus tard en effet, en 1868, MM. Grœbe et Liebermann obtenaient l'alizarine au moyen de l'anthracène et, en 1869, elle était déjà fabriquée en grand dans plusieurs usines. Depuis lors, la culture de la garance a été en décroissant et elle est aujourd'hui à peu près complètement abandonnée en France. Ainsi de 13,500 hectares produisant, en 1862, plus de 30 millions de kilogrammes, la surface de la Vaucluse cultivée en garance était tombée à 500 hectares, en 1876, et la statue du Persan Althen dressée dans le jardin des Doms et le village d'Althen-les-Paluds, au bord de la Sorgues, ne rappellera bientôt plus qu'une industrie du passé.

Les fabricants d'indiennes ont, aujourd'hui, à peu près complètement abandonné l'emploi de la garance ou de ses dérivés, seuls quelques teinturiers en rouge d'Andrinople font encore usage de garancine, spécialement pour les articles des-

tinés à la bonneterie, mais il n'est pas douteux que d'ici quelques années l'alizarine artificielle sera seule employée. C'est pourquoi, nous n'avons cru devoir entrer dans aucun détail relatif à la garance, pour ne nous occuper que de l'alizarine artificielle.

L'alizarine a été extraite pour la première fois de la garance par Robiquet et Colin. Laurent l'avait considérée comme de l'acide oxynaphtalique $C^{10} H^{6} O^{3}$, dont il avait obtenu le dérivé chloré, c'est-à-dire l'acide chloroxynaphtalique, mais plus tard, MM. Schutzemberger et Lauth étant parvenus à substituer de l'hydrogène au chlore de ce dernier acide, ont reconnu que l'acide oxynaphtalique différait complètement de l'alizarine. Se basant toujours sur cette idée que l'alizarine devait dériver de la naphtaline, Roussin tenta de réduire la dinitronaphtaline par le zinc et l'acide sulfurique, il obtint une matière colorante rouge qu'il cru d'abord être de l'alizarine, mais que Kopp a très justement nommée naphtazarine.

Ce n'est que sept ans plus tard, en 1868, que MM. Grœbe et Liebermann en chauffant de l'alizarine avec de la poudre de zinc parvinrent à la transformer en anthracène et, quelques mois après, partant de ce fait que c'était l'anthracène et non la naphtaline, comme on l'avait cru jusqu'alors, qui était le carbure générateur de cette matière colorante, ils prenaient leur premier brevet en France pour l'obtention de l'alizarine artificielle. Leur procédé consistait à traiter d'abord l'anthracène par les agents oxydants pour obtenir de l'anthraquinone, qu'ils transformaient ensuite par le chlore ou le brôme en dibromo ou dichloro-anthraquinone qui, chauffés avec un alcali, donnaient de l'alizarine.

Ce procédé qui nécessitait l'emploi du chlore ou du brôme, fut bientôt abandonné et, l'année suivante, MM. Grœbe, Liebermann et Caro prenaient un second brevet dans lequel les dérivés chlorés et brômés étaient remplacés par les dérivés sulfoconjugués de l'anthracène ou de l'anthraquinone, à la suite de la découverte faite par M. Caro,

que l'anthraquinone chauffée au-delà de 200° avec de l'acide sulfurique, forme des acides sulfoconjugués qui, à la manière du composé brômé, donnent de l'alizarine par fusion avec de l'hydrate de potasse. Presqu'en même temps, M. Perkin, en Angleterre, faisait la même observation, de telle sorte que les deux patentes furent prises en Allemagne et en Angleterre à un jour seulement d'intervalle. Depuis cette époque, les brevets pour l'obtention de l'alizarine artificielle se sont multipliés, mais le principe de la méthode du brevet de MM. Grœbe, Liebermann et Caro, c'est-à-dire l'emploi des dérivés sulfoconjugués de l'anthraquinone, est encore celui que l'on suit aujourd'hui dans l'industrie.

Fabrication de l'alizarine artificielle (1). — L'anthracène destiné à cette fabrication s'extrait des huiles lourdes provenant de la distillation de la houille et passant au-delà de 200°. Ces huiles, soumises à une nouvelle distillation, donnent, vers 340°, un produit qui, par le refroidissement, se prend en une masse de consistance butyreuse et d'aspect verdâtre que l'on essore dans des turbines, puis que l'on exprime, d'abord dans des filtres-presses, et enfin sous des presses hydrauliques dont les plateaux sont chauffés à 40°. Le résidu constitue l'anthracène brut que l'on peut employer pour la fabrication de l'anthraquinone, après l'avoir épuré, par des lavages à la benzine ou au pétrole, ou encore en lui faisant subir une sublimation.

La transformation de l'anthracène en anthraquinone s'effectue en traitant l'anthracène par les agents oxydants :

$$C^{14} H^{10} + O^3 = C^{14} H^8 (O^2) + H^2 O$$

Dans de grandes cuves en bois doublées de plomb, on introduit de l'anthracène sublimé, contenant 50 à 60 0/0 de corps pur, avec une solution aqueuse de bichromate de potassium, puis on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique.

(1) Voir le travail de MM. Graebe et Liebermann sur l'alizarine artificielle (*Moniteur scientifique*, 1879, p. 394).

La chaleur dégagée par la réaction maintient la masse en ébullition et c'est vers la fin seulement qu'il est nécessaire de faire arriver la vapeur. L'opération terminée, on filtre le produit et l'anthraquinone brute qui reste sur la toile est turbinée, lavée et séchée. Elle se présente sous la forme d'une poudre rouge jaunâtre.

Pour purifier l'anthraquinone brute, on la dissout à 100° dans de l'acide sulfurique à 66° et la solution est versée en couches minces sur des plaques de plomb, où elle se prend en une pâte cristalline noirâtre que l'on fait bouillir avec de l'eau. L'anthraquinone insoluble est lavée et exprimée dans un filtre-presse. Il n'y a plus ensuite qu'à la sublimer pour achever sa purification. Le produit renferme alors de 93 à 96 0/0 de corps pur.

Pour obtenir l'acide monosulfoanthraquinonique, on mélange dans des chaudières émaillées, munies d'agitateurs, 1 partie d'anthraquinone avec 1 partie d'acide sulfurique fumant (à 45 0/0 d'anhydride sulfurique); en remuant le mélange, la température s'élève à 160° que l'on maintient une heure. Le contenu de la chaudière est ensuite versé dans de l'eau bouillante, on sépare par la filtration l'anthraquinone non attaquée et la liqueur, qui renferme l'acide monosulfoanthraquinonique mélangé d'une certaine quantité d'acide disulfoanthraquinonique, est saturée par de la soude. Par le refroidissement, le monosulfoanthraquinonate de sodium se sépare en écailles blanches et peut être purifié par une nouvelle cristallisation. On évapore les eaux-mères qui laissent déposer du sulfate de sodium et la liqueur filtrée renferme du disulfoanthraquinonate de sodium.

Pour préparer l'acide disulfoanthraquinonique, dont on connaît deux isomères α et β, on chauffe à 160-170 degrés, une partie d'anthraquinone avec deux parties d'acide sulfurique fumant et on maintient la température plus longtemps que dans le cas précédent. Le contenu de la chaudière est traité comme pour la préparation de l'acide monosulfoanthraqui-

nonique et le sel de sodium difficilement soluble de l'acide disulfoanthraquinonique α peut être séparé facilement du sel facilement soluble de l'acide disulfoanthraquinonique β.

Dans tous les cas, les sels obtenus sont fondus avec de la soude caustique à une température de 165 à 170 degrés. Au bout de trois à quatre fois vingt-quatre heures, la réaction est terminée, la masse est dissoute dans l'eau chaude et précipitée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le précipité, de couleur jaune, est exprimé dans des presses et lavé ; et la masse pâteuse est finalement divisée dans de l'eau de manière à obtenir des pâtes renfermant 10 à 20 0/0 de matière colorante sèche.

Suivant que la fusion a été effectuée avec de l'acide anthraquino-monosulfureux ou avec les acides anthraquino-disulfureux α et β, les résultats obtenus ne sont pas les mêmes.

L'acide anthraquino-monosulfureux fondu avec la potasse, donne d'abord du monoxyanthraquinone qui, à une température plus élevée, se transforme en alizarine.

$$\underbrace{C^{14}H^{7}(SO^{3}Na)O^{2}}_{\text{Anthraquino-monosulfite de sodium}} + 2(NaOH) = \underbrace{C^{14}H^{7}(ONa)O^{2}}_{\text{Monoxyanthraquinonate de sodium}} + SO^{3}Na^{2} + H^{2}O$$

$$C^{14}H^{7}(ONa)O^{2} + NaOH = \underbrace{C^{14}H^{6}(ONa)^{2}O^{2}}_{\text{Alizarate de sodium}} + H^{2}$$

C'est l'alizarine ainsi obtenue qui est livrée au commerce sous le nom d'alizarine pour violet. La monoxyanthraquinone qui, par suite d'une réaction incomplète, peut se trouver en petite quantité à côté de l'alizarine dans le produit commercial, ne teint pas le coton mordançé et ne joue aucun rôle en teinture.

Quand aux deux acides anthraquino-disulfureux, fondus avec de la potasse caustique (1), ils se transforment d'abord en deux acides isomères avec l'alizarine, l'acide anthraflavique dérivant de l'acide α et l'acide iso-anthraflavique déri-

(1) Perkin. *Chemical News*, t. XXXIII et Schunk, Rœmer et Caro. *Bull. de la société chimique*, t. XXVII, p. 79.

vant de l'acide β. Ces deux acides présentent beaucoup de propriétés communes. Ils sont insolubles dans l'eau et ne teignent pas le coton mordançé. Par une action plus profonde de la potasse, ils donnent finalement naissance à deux isomères de la purpurine. L'acide iso-anthraflavique fournit ainsi l'anthrapurpurine, ou isopurpurine et l'acide anthraflavique la flavopurpurine. C'est le mélange de ces deux corps, avec des proportions plus ou moins grandes d'alizarine, qui constitue l'alizarine pour rouge commerciale.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}(SO^{3}Na)^{2}O^{2}}_{\text{anthraquino-disulfite de sodium } \alpha \text{ ou } \beta} + 4(NaOH) = \underbrace{C^{14}H^{6}(ONa)^{2}O^{2} + 2(SO^{3}Na^{2})}_{\text{anthraflavate ou iso-anthraflavate de sodium}} + 2H^{2}O$$

$$C^{14}H^{6}(ONa)^{2}O^{2} + NaOH = \underbrace{C^{14}H^{5}(ONa)^{3}O^{2}}_{\text{isopurpurate ou flavopurpurate de Sodium}} + H^{2}$$

On trouve donc aujourd'hui dans le commerce plusieurs sortes d'alizarines : les alizarines pour violet qui ne renferment que de l'alizarine, les alizarines pour rouge qui sont un mélange d'isopurpurine et de flavopurpurine et enfin ces deux matières colorantes séparées qu'on obtient en fondant isolément avec la potasse les deux acides disulfoanthraquinoniques α et β. Aussi en est-t-il résulté, comme l'a fait remarquer M. Prud'homme, que tandis que les anciennes fabrications de violets, rouges et roses au moyen de la garance, de ses dérivés ou de ses extraits, reposaient sur l'emploi de deux matières colorantes, l'alizarine et la purpurine, les fabrications actuelles se font avec l'alizarine et deux nouvelles matières colorantes, ne se trouvant pas dans la garance.

Alizarine. — D'après M. Auerbach (1), pour obtenir l'alizarine pure, la meilleure méthode consiste à dissoudre de l'alizarine artificielle pour violet dans de la lessive de soude ; la solution alcaline est filtrée pour séparer l'anthraquinone, l'anthracène et autres impuretés, puis saturée par un cou-

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XVI, p. 155.

rant d'acide carbonique. Il se produit un précipité rougeatre de bicarbonate de sodium, d'alizarine et d'alizarate de sodium, qui, lavé à l'eau et décomposé par un acide, abandonne l'alizarine sous forme de flocons oranges. D'après MM. Liebermann et Troschke, il faut repéter ce traitement trois fois et faire bouillir l'alizarine obtenue avec un excès d'eau de baryte, afin de la débarasser de la purpurine et de l'oxyanthraquinone qu'elle renferme encore.

Enfin, d'après M. Rosentiehl(1), on arrive plus facilement a obtenir de l'alizarine pure en soumettant à des cristallisations repétées dans l'alcool, de l'alizarine artificielle que l'on choisit aussi pure que possible et qui contient comme impuretés un peu d'anthraquinone, d'oxyanthraquinone et d'isopurpurine. En soumettant préalablement le produit à la sublimation, on obtient plus aisément de beaux cristaux d'alizarine, par les traitements ultérieurs à l'alcool.

Les nombreux travaux dont, dans ces dernières années, l'anthracène, l'anthraquinone et l'alizarine, ont été l'objet, ont permis d'établir, sur une base solide, la formule de constitution de cette dernière, qui aujourd'hui est représentée sous la forme :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^2(OH)^2$$

comme dérivant, par substitution de 2 (OH) à 2H, de l'anthraquinone

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^4$$

qui elle-même est un produit d'oxydation de l'anthracène :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C^6H^4$$

L'alizarine pure, cristallisée dans l'alcool ou l'éther, se présente sous forme d'aiguilles ou de paillettes jaune d'or. Elle est insoluble dans l'eau froide et ce n'est que vers 70°

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXIII, p. 153.

qu'elle commence à entrer en dissolution. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, la glycérine. Par l'action du chlore et du brôme elle fournit des produits de substitution qui teignent les fibres mordançées. Traitée par les vapeurs nitreuses ou par l'acide nitrique en présence d'acide acétique, elle se transforme en nitralizarine, qui a été observée pour la première fois par M. Charles Strobel et qui, aujourd'hui, est employée en teinture sous le nom d'orange d'alizarine.

Elle se comporte avec les bases comme un acide faible et forme avec les alcalis des combinaisons solubles dans l'eau en bleu violet. Les terres alcalines et les oxydes métalliques forment avec elle des précipités ou laques diversement colorés. Les couleurs données en teinture par l'alizarine pure, résistent très bien au savon et au nitro-muriate d'étain. Avec les mordants de fer, on obtient un très beau violet qui, d'après M. Rosenstiehl, est le 1 violet bleu 1/10 ou 1/20 de rabat des cercles chromatiques de Chevreul. Avec les mordants d'alumine, on obtient une nuance rouge violacée qui paraît être le 0 ou 1 violet rouge 1/10 de rabat. De là, la nécessité pour obtenir des rouges de faire usage, non d'alizarine pure, mais d'une matière colorante renfermant de l'isopurpurine et de la flavopurpurine.

M. Rosenstiehl (1) a démontré que l'alizarine pure délayée dans l'eau distillée, ne sature pas en teinture les mordants de fer et d'alumine ; pour obtenir la saturation il faut la présence d'un peu de carbonate de calcium, de là l'utilité d'employer des eaux calcaires qui renferment ce sel à l'état de bicarbonate soluble. Mais, vu l'instabilité de cette combinaison, dès que la température s'élève, le gaz acide carbonique est déplacé par la matière colorante, laquelle s'unit alors à la chaux pour former un précipité violacé qui colore,

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXIII, p. 153 et *Société industrielle de Mulhouse*, 1876, p. 112.

trouble le bain et ne concourt plus à la teinture. Ces faits, très sensibles quand on opère en petit, ont moins d'importance en grand, car l'acide carbonique, dissous naturellement dans la grande masse d'eau employée, met alors un temps bien plus considérable à se dégager et la teinture peut s'achever et le bain s'épuiser avant que tout le gaz ne se soit diffusé dans l'air. Ce qui précède explique un fait bien connu des praticiens, qu'il est impossible de faire deux teintures dans le même bain, même quand on y ajoute, outre la matière colorante, la quantité de calcaire indispensable, c'est qu'en effet, l'acide carbonique s'étant dégagé pendant la première opération, il n'en reste plus assez pour dissoudre le calcaire ajouté. Or en étudiant, comparativement, l'action des divers sels calciques, M. Rosenstiehl a trouvé que l'acide acétique peut parfaitement remplacer l'acide carbonique dont l'emploi en industrie n'est pas praticable. En présence des mordants de fer et d'alumine, l'alizarine décompose en effet très facilement l'acétate de calcium dans les conditions où se fait la teinture. L'acide est mis en liberté, tandis que l'oxyde de calcium se fixe sur la fibre en même temps que la matière colorante. L'alizarine, qui ne sature pas les mordants en eau distillée, teint parfaitement en présence d'un équivalent d'acétate de calcium, le résultat est un peu meilleur avec deux équivalents, avec trois il est moins favorable.

La pratique suivie dans certaines usines de corriger l'eau calcaire qui doit servir à la teinture par de l'acide acétique est donc parfaitement rationnelle. Si cette eau contient en outre des sulfates ou chlorures en proportions nuisibles, on peut parfaitement y remédier par une addition d'acétate de sodium en quantité équivalente. L'acétate de calcium se forme alors par double décomposition, mais on doit bien éviter d'en mettre un excès, car une solution chaude d'acétate de sodium dissout l'alizarine et une pareille solution teint fort mal, même en présence de sels calcaires. Enfin, si l'on emploie en grand l'acétate de calcium, on peut faire, sans

inconvénient, plusieurs teintures successives dans le même bain, en ayant soin d'ajouter, après chacune d'elles, outre la matière colorante, une quantité d'acétate de calcium correspondant à deux équivalents. L'avantage qui en résulte est évident, puisqu'on peut teindre alors en présence d'un excès de matière colorante, c'est-à-dire opérer à une plus basse température et en moins de temps que par les méthodes ordinaires.

Isopurpurine. — (1) Elle a été découverte dans l'alizarine pour rouge par M. Auerbach, qui recommande, pour effectuer sa séparation, l'emploi de l'eau de baryte ; l'isopurpurate de baryum se dissout, tandis que l'alizarine reste dans le résidu insoluble. Par l'action d'un acide étendu sur la solution barytique, l'isopurpurine est mise en liberté. Après plusieurs traitements semblables, répétés sur la même substance, on termine sa purification par des cristallisations dans l'alcool. Mais, d'après M. Rosenstiehl, le produit ainsi obtenu n'est pas pur, pour achever sa purification, il faut le traiter plusieurs fois par de grandes quantités de benzine bouillante qui dissout l'alizarine et finalement le soumettre à des cristallisations repétées daus l'alcool bouillant.

Ainsi obtenue, l'isopurpurine se présente en petites aiguilles cristallines de couleur rouge, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, à peine solubles dans l'éther et le chloroforme, insolubles dans la benzine. L'eau chaude en dissout de petites quantités et se colore en violet rouge. L'acide sulfurique la dissout abondamment et l'eau la précipite de cette dissolution. Ses combinaisons alcalines sont solubles dans l'eau avec une couleur violette, il en est de même de la laque barytique et c'est une réaction tout à fait caractéristique. L'eau d'alun bouillante se colore un peu en rouge au contact de l'isopurpurine, la solution n'est pas fluorescente. Elle teint les mordants d'alumine en 4 violet-rouge du cercle chromatique de Chevreul et en rose. La

(1) A. Rosenstiehl. *Bull. de la société chimique*, t. XXVIII, p. 400.

teinture se fait bien dans l'eau distillée en présence d'un peu d'acétate de calcium. Les mordants de fer se colorent en un violet moins vif que celui de l'alizarine, c'est le violet bleu 3/10 de rabat. Les couleurs résistent bien à l'action de l'eau de savon bouillante. Quand on les plonge dans un bain contenant du ferricyanure de potassium et un excès d'alcali caustique, la laque d'alumine résiste, mais celle de fer est décolorée, réaction caractéristique qui la distingue de la purpurine dont les couleurs sont totalement décolorées et de la flavopurpurine dont les laques d'alumine et de fer ne sont pas altérées.

Flavopurpurine. — MM. Schunck et Roemer l'ont obtenue par l'action de la potasse en fusion sur l'acide anthraflavique. Elle présente les caractères suivants (1) : Elle est soluble dans l'acide acétique et l'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles jaune d'or. Elle est très peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther. Elle fond au delà de 330°. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge-brun. La couleur de sa solution potassique est plus rouge que celle de la purpurine, cette solution jaunit de plus en plus à mesure qu'on l'étend d'eau et finit par se décolorer à la longue. La laque de baryte est à peu près insoluble dans l'eau. L'ammoniaque et le carbonate de sodium la dissolvent avec une couleur jaune-rouge. Elle est très peu soluble dans les solutions d'alun. Elle se sublime en aiguilles semblables à l'alizarine. Elle teint les mordants d'alumine en un rouge moins violet que l'isopurpurine, qui est le 4e ou 5e orangé-rouge du cercle chromatique de Chevreul ; les mordants de fer se colorent en un gris violacé qui est le 2e violet-bleu 3/10 de rabat. Ces couleurs résistent parfaitement à l'eau de savon bouillante, de même qu'aux solutions alcalines de ferricyanure de potassium.

Essai des alizarines commerciales. — On rencontre dans

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXVII, p. 79 et Rosenstiehl, t. XXIX, p. 434 (même recueil).

le commerce plusieurs sortes d'alizarines désignées sous les noms d'alizarine pour rouge, d'alizarine pour violet, d'alizarine à nuance jaune ou à nuance bleue, enfin certaines fabriques livrent encore de l'isopurpurine et de la flavopurpurine plus ou moins pures. D'après leur composition, c'est-à-dire les proportions d'alizarine, d'isopurpurine et de flavopurpurine que renferment ces différents produits, on obtient des nuances un peu différentes les unes des autres ; un simple essai de teinture, effectué sur quelques échevettes mordançées, permet du reste d'être fixé à cet égard. D'après MM. Schunck et Roemer (1), on peut reconnaître dans une alizarine commerciale la présence de l'alizarine, de l'isopurpurine et de la flavopurpurine en se basant sur leur sublimation fractionnée. L'alizarine commence déjà à se sublimer à 210°, la flavopurpurine seulement à 260°. La première est donc facile à isoler ; quant aux deux autres, leur séparation est moins nette, mais il est aisé de distinguer au microscope le mélange des deux purpurines sublimées : l'isopurpurine se présente en cristaux compactes, bien formés, d'apparence orthorhombique ; la flavopurpurine se sublime en fines aiguilles jaune-rouge. En outre, les cristaux de flavopurpurine sont facilement solubles dans la benzine, tandis que l'isopurpurine y est presqu'insoluble. Ce procédé de séparation peut servir à doser l'alizarine. A cet effet, on chauffe l'alizarine à essayer entre deux verres de montre, séparés par un anneau de plomb, dans un bain d'air, vers 240° ; on enlève de temps en temps les cristaux sublimés, jusqu'à ce qu'il ne s'en produise plus. On pèse et la perte de poids donne la proportion d'alizarine.

Purpurine artificielle. — La synthèse d'une purpurine artificielle identique à celle extraite de la garance, a été réalisée, en 1874, par M. de Lalande (2) qui indique la méthode suivante pour sa préparation. A 8 ou 10 parties

(1) *Bull. de la société chimique*, t. XXXIV, p. 707.
(2) *Comptes-rendus*, tome 79me, p. 669.

d'acide sulfurique concentré, on ajoute une partie d'alizarine desséchée et pulvérisée et une partie d'acide arsénique desséché ou de bioxyde de manganèse ; on élève progressivement la température, vers 150 à 160 degrés, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, projetée dans de l'eau contenant un peu de soude caustique, donne la coloration rouge de la purpurine. La masse est alors versée dans une grande quantité d'eau ; le précipité, épuisé par l'eau froide, puis dissous dans un volume suffisant de solution d'alun saturée à froid, laisse déposer, par l'addition d'un acide, d'abondants flocons de purpurine, qu'on peut achever de purifier par un nouveau traitement à l'alun, suivi d'une cristallisation dans l'eau surchauffée. Le rendement est assez élevé, mais la purpurine ainsi obtenue revenant plus cher que ses deux isomères la flavopurpurine et l'isopurpurine et les couleurs obtenues avec celles-ci étant tout aussi belles, sa fabrication a été abandonnée.

Teinture en rouge d'Andrinople.

D'après Théodore Chateau (1), ce rouge prit naissance dans l'Inde et a été importé en France par les Grecs vers le milieu du XVIIIe siècle. D'après Vitalis (2), toutes les fabriques de France ont tiré du Levant les cotons teints de cette riche couleur, jusqu'à l'année 1747, époque à laquelle MM. Fesquet, Gondard et d'Haristoy attirèrent en France des teinturiers Grecs et formèrent deux établissements, l'un à Darnetal près Rouen et l'autre à Aubenas, en Languedoc. Neuf années après, un nommé Flachat, qui avait séjourné longtemps dans l'Empire Ottoman, en ramena des ouvriers avec lesquels il forma à Saint-Chamont près Lyon une troi-

(1) *Etude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge Turc ou d'Andrinople* (*Moniteur scientifique*, de Quesneville, 1876).

(2) *Cours élémentaire de teinture*. MDCCCXXIII.

sième manufacture de rouge d'Andrinople. Enfin, en 1765, le gouvernement, sentant l'importance de cette source de travail pour ses fabriques, publia les détails du procédé pour teindre le coton en rouge d'Andrinople et, dès ce moment, on vit des établissements nombreux se former successivement dans le midi et le nord de la France, mais surtout à Rouen et ses environs.

A partir de cette époque, cette teinture prit de grands développements et ne tarda pas à atteindre, sous le rapport de la solidité et de la beauté de la nuance, un degré de perfection qui, jusqu'aujourd'hui, n'a pas encore été dépassé. On a simplifié les procédés, surtout depuis la substitution à la garance de l'alizarine artificielle, mais le principe de la fabrication est encore aujourd'hui dans la plupart des teintureries le même qu'il était il y a 50 à 60 ans.

Avant, du reste, d'entrer dans la description des méthodes employées aujourd'hui pour la fabrication du rouge d'Andrinople, nous allons indiquer rapidement le procédé décrit par Vitalis, tel qu'il s'exécutait en 1827 à Rouen.

Procédé décrit par Vitalis dans son cours élémentaire de teinture (1827). — 1re *opération. Décreusage.* On décreuse le coton en le faisant bouillir cinq à six heures dans une lessive de soude à 1° B. On rince et fait sécher à l'air. Dans les ateliers de teinture, à la lessive de soude on substitue les eaux de dégraissage dont il sera parlé plus loin.

2me *opération. Bain de fiente ou bain bis.* — Cette opération a pour but d'*animaliser* en quelque sorte le coton et de lui communiquer, autant qu'il est possible, la propriété dont jouissent les substances animales, de se combiner plus facilement avec les matières colorantes. La fiente dont on se sert est celle de mouton. On en emploie ordinairement vingt-cinq à trente livres pour cent livres de coton. Après l'avoir fait tremper quelques jours dans une lessive de soude à 8 ou 10 degrés, on la délaye dans environ 500 pintes de lessive moins forte et on verse la liqueur dans un baquet où

l'on a mis 5 à 6 livres d'huile tournante. Le bain préparé, on en imprégne bien le coton, on le tord à la cheville et on laisse les pantes sur une table pendant dix à douze heures ; après quoi on porte à l'étendage à l'air, puis à la sécherie à 50° Reaumur. Ce qui reste du bain se nomme avances et s'ajoute au bain suivant.

On donne au coton deux et même jusqu'à trois bains de fiente, lorsqu'on veut avoir des couleurs bien nourries.

3me *opération. Bain d'huile ou bain blanc.* — Ce bain se prépare en versant sur six livres d'huile tournante cinquante pintes d'eau de soude à 1°. On agite bien et on y passe le coton comme dans le bain de fiente, on l'étend, on le fait sécher. Le bain blanc doit être répété deux, trois ou même un plus grand nombre de fois, suivant que l'on veut donner plus ou moins de corps à la couleur.

4me *opération. Sels.* — A ce qui a pu rester des bains blancs, et que l'on nomme encore *avances*, on ajoute environ 100 pintes de lessive de soude à 2 ou 3 degrés et on y passe le coton. On était autrefois dans l'usage de donner deux, trois et même quatre sels ; un ou deux suffisent.

5me *opération. Dégraissage.* — On fait tremper, pendant cinq à six heures, le coton dans une dissolution tiède de soude à 1° au plus, on le met à égoutter et, au bout d'une heure, on le lave afin de le purger entièrement de l'huile non combinée, on tord et on fait sécher.

Au sortir du dégraissage, le coton doit être d'un beau blanc.

Ce qui reste des eaux de dégraissage sert à décreuser le coton.

6me *opération. Engallage.* — Pour cent livres de coton, on fait cuire de vingt à vingt-cinq livres de galle en sorte concassée, dans environ cent pintes d'eau, jusqu'à ce qu'elle s'écrase entre les doigts. On verse alors dans la chaudière cinquante pintes d'eau froide ; on passe la décoction à travers un tamis et on procède à l'engallage à une température telle que la main puisse seulement supporter la chaleur du

bain. On porte sur le champ le coton à l'étendage à l'air. On remplace quelquefois, par économie, une partie de la galle par le sumac, on obtient même par ce moyen des nuances particulières qui sont assez estimées.

7me *opération. Alunage.* — Pour cent livres de coton, on emploie vingt-cinq à trente livres d'alun qu'on fait dissoudre, sans bouillir, dans environ cent pintes d'eau, puis on y verse peu à peu une solution de soude faite avec la seizième partie du poids de l'alun. Le bain d'alun *saturé*, n'étant plus que tiède, on y passe le coton et on le fait sécher.

8me *opération. Lavage d'alun.* — Pour purger le coton de l'alun qui ne lui serait pas intimement combiné, on le laisse tremper dans l'eau pendant quelques heures, on le lave, on le tord et on le fait sécher.

9me *opération. Garançage.* — On teint au plus cinquante livres de coton à la fois. Le plus souvent on n'en teint que vingt-cinq livres ; c'est dans cette dernière supposition que nous allons décrire le procédé. Dans une chaudière qui a la forme d'un carré long, on met environ quatre cents pintes d'eau et on y ajoute vingt-cinq pintes de sang de bœuf ou de mouton qu'on mêle bien à l'eau. Aussitôt que l'eau commence à tiédir, on ajoute cinquante livres de garance. Immédiatement après l'on y plonge le coton suspendu sur les lisoirs. On manœuvre les mateaux dans le bain pendant une heure ou cinq quarts d'heure, en conduisant le feu de manière que le bain soit, dans cet espace de temps, arrivé au bouillon. On soutient l'ébullition pendant trois quarts d'heure ou une heure au plus ; on retire ensuite le coton de la chaudière, et on le laisse égoutter en refroidissant, on le lave à la rivière et on le fait sécher.

10me *opération. Avivage.* — L'avivage s'exécute de plusieurs manières :

1° On faisait autrefois bouillir, à petit feu, le coton teint, dans les *avances* ou ce qui restait du dernier bain blanc, auquel on ajoutait quatre à cinq livres de savon blanc de Marseille, dissous dans une quantité d'eau telle que le tout

ensemble formât environ six cents pintes de liquide. On couvrait la chaudière, mais cependant de manière à laisser une issue de vapeur. Cette méthode paraît aujourd'hui abandonnée.

2° Le coton étant teint, on prépare un bain blanc ordinaire, qui prend le nom de *sikiou*. On y passe le coton lavé de garance et on le fait sécher ; c'est ce qu'on appelle *sikiouter*. Quand le coton est sec, on le fait bouillir, comme il a été dit plus haut, dans un bain de six à huit livres de savon.

3° On prépare le bain d'avivage, toujours pour cent livres de coton, avec quatre à cinq livres d'huile grasse, six livres de savon blanc de Marseille et six cents litres d'eau de soude à 2°. On opère du reste comme dans la première méthode.

Lorsque, par un échantillon retiré de la chaudière, on s'est assuré que l'avivage a enlevé au *gros rouge* sa teinte brune et sombre, et que le rouge est bien découvert, on cesse le feu et on laisse refroidir le coton dans la chaudière ; on exprime ensuite, on lave, on tord et on procède de suite au rosage, sans qu'il soit besoin de faire sécher.

11me *opération. Rosage.* — Cette opération a pour but de donner du feu à la couleur, c'est-à-dire, de la vivacité et de l'éclat.

Pour l'exécuter on se sert d'une chaudière semblable à celle de l'avivage. On y met environ six cents pintes d'eau, dans lesquelles on fait dissoudre seize à dix-huit livres de savon blanc, suivant la force de la couleur. Lorsque le savon est bien dissous et que le bain a jeté quelques bouillons, on y verse peu à peu la dissolution d'environ une livre et demie de sel d'étain dans deux pintes d'eau tiède à laquelle on a ajouté de six à huit onces d'acide nitrique à 20°. On y introduit alors le coton et on fait bouillir à petit feu, comme dans l'avivage, jusqu'à ce qu'un échantillon, exprimé de son bain, ait acquis un beau vif. On retire alors le coton de la chaudière, on fait sécher et la teinture est terminée.

Le système d'opérations qui vient d'être exposé n'était

pas le seul que l'on pouvait suivre. Il en existait un second auquel on donnait souvent la préférence, dans quelques ateliers. Ces deux systèmes étaient connus sous le nom de *marches*. Le premier s'appelait *marche en gris* et le second, *marche en jaune*.

La marche en gris tirait sa dénomination de ce que le coton était soumis au garançage immédiatement après avoir reçu les apprêts huileux et les mordants de galle et d'alun, ce qui lui donnait une teinte grise.

La marche en jaune était ainsi nommée, parce que, dans ce système, le coton, après avoir reçu une première fois les apprêts huileux ainsi que les mordants de galle et d'alun, n'est soumis au garançage que lorsqu'il a passé une seconde fois par les mêmes apprêts et les mêmes mordants, ce qui lui donne une couleur jaune.

Ces deux marches étaient du reste susceptibles d'un grand nombre de combinaisons et variétés, soit dans l'ordre, soit dans le nombre des opérations de chacune d'elles.

On suivait d'ordinaire la marche en gris pour faire les rouges communs et ordinaires et l'on réservait la marche en jaune pour les rouges de première qualité, sous le double rapport de l'éclat et de la solidité.

Procédé actuel de teinture en rouge d'Andrinople aux huiles tournantes.

Débouillage.— Les cotons, destinés à la teinture en rouge d'Andrinople, doivent d'abord être soumis à un débouillage énergique pour leur enlever les matières grasses ou résineuses et les diverses impuretés qu'ils renferment et qui pourraient entraver l'opération ou la rendre inégale.

Pour cela, on les fait bouillir pendant quatre ou cinq heures avec des eaux de dégraissage, dont nous parlerons plus loin et provenant d'une opération précédente, ou, à leur défaut, avec une solution de sel de soude à 1° 1/2 à 2°

B, dans une chaudière close sous une pression d'une atmosphère et demie à deux atmosphères.

Les chaudières dont on fait usage dans cette opération sont en cuivre, d'une capacité de 3000 à 4000 litres. Lorsqu'on ne se sert pas de vapeur comme mode de chauffage, elles sont disposées au-dessus d'un foyer alimenté avec de la houille; elles sont fermées par un couvercle mobile que l'on peut soulever avec une chaîne et qui, à l'aide de vis de pression, est assujetti sur le bord de la chaudière, sur lequel est disposée une corde en filasse faisant office de joint.

Ce couvercle est en outre muni d'une soupape et d'un petit tube d'échappement pour la vapeur. Lorsqu'on a à sa disposition un générateur, on peut faire usage d'une chaudière analogue à la précédente munie d'un double fond dans lequel circule la vapeur, ou bien encore se servir de la chaudière à lessiver que nous avons décrite précédemment.

L'opération terminée, on laisse refroidir, on retire le coton de la chaudière au-dessus de laquelle on le laisse égoutter quelque temps, car le bain doit être conservé pour l'avivage, on le lave à l'eau courante, on l'essore et on le sèche, d'abord à l'air, puis dans une étuve chauffée à 50° ou 60°.

Huilage. — Le coton est alors prêt à recevoir les bains gras qui ont pour but de fixer à sa surface une certaine quantité d'huile dans un état particulier, dont le rôle est de donner de la solidité et de l'éclat à la nuance. Pour préparer ce bain gras, à 100 litres de lessive de carbonate de soude à 2° B chauffée à 30° ou 35°, on ajoute peu à peu et en remuant le bain, 7 à 8 kilog. d'huile tournante; on obtient ainsi une émulsion parfaitement homogène, d'un blanc de lait et qui, même après plusieurs heures de repos, ne doit pas, si l'huile employée est de bonne qualité, en laisser remonter à la surface. Assez souvent on ajoute à ce bain 20 à 25 kilog. de crotte de mouton ou de bouse de vache préalablement délayée dans l'eau. Le rôle de ces substances

est assez obscur, pour les uns, la crotte de mouton, par sa matière organique, aurait pour but d'*animaliser* le coton, c'est-à-dire de lui faire acquérir des propriétés analogues à celles de la laine ou autres textiles d'origine animale, pour d'autres, son rôle serait de favoriser l'oxydation de l'huile, enfin, pour d'autres encore, ce rôle serait purement mécanique, et ces matières excrémentielles n'auraient pour but, par les fragments de paille qu'elles renferment, que d'ouvrir le coton, d'empêcher les fibres d'adhérer les unes aux autres et de favoriser ainsi la circulation de l'air. On peut du reste se dispenser parfaitement de leur emploi et les nuances auxquelles on arrive sont aussi belles et aussi solides. Dans tous les cas, le bain, une fois préparé, on y passe le coton à la terrine, pante par pante, on le tord, puis on le fait sécher dans une étuve à la température de 60 à 70° pendant douze ou quinze heures, ou bien encore on l'entasse dans une caisse en bois ou dans une étuve à la température de 35° ; la masse s'échauffe et, au bout de 12 à 18 heures, on fait sécher les écheveaux, d'abord à l'air libre, puis, pendant quelques heures, à l'étuve à la température de 60 à 70°. Suivant la beauté du rouge que l'on veut obtenir, on répète cette opération de deux à six fois de suite, en ayant toujours soin de faire subir au coton, après chaque passage en bain gras, un séchage analogue à celui que nous avons décrit. Mais, à partir du deuxième ou troisième huilage, on supprime l'emploi de la crotte de mouton et l'on se contente même assez souvent, pour les bains suivants, d'une lessive de carbonate de soude à 2° B, à laquelle on ne fait qu'ajouter ce qui peut rester des bains blancs des opérations précédentes. La quantité d'huile employée, pour 50 kilog. de coton, est ainsi de 10 à 15 kilog. Cette quantité varie du reste avec l'éclat et la solidité de la nuance que l'on se propose d'obtenir.

Dégraissage. — Par suite de la dessication à température élevée à laquelle les cotons imprégnés d'huile ont été soumis, une partie de cette huile a subi une modification pro-

fonde et sans doute une oxydation, elle est devenue insoluble dans les liqueurs alcalines et s'est trouvée ainsi fixée sur la fibre, mais, l'action ayant été incomplète, une autre portion de l'huile est restée inaltérée et comme sa présence pourrait entraver les opérations ultérieures de la teinture, il importe d'en débarasser le coton et c'est là le but qu'on se propose dans le dégraissage. Pour cela les cotons sont plongés dans une grande cuve en bois remplie d'eau, dont on élève la température en y envoyant un jet de vapeur que l'on peut toujours se procurer, quand on n'a pas de générateur à sa disposition, en adaptant un tuyau de raccord sur une chaudière de débouillage. L'huile non fixée se dissout à la faveur de l'alcali dont les bains blancs ont imprégné le coton. Au bout de quatre ou cinq heures, on laisse refroidir la cuve, on en retire le coton qu'on lave à l'eau courante, puis on l'essore et on le fait sécher à l'étuve. Quant à l'eau de dégraissage, elle est conservée pour le débouillage d'une nouvelle portion de coton.

M. Bance, dans un brevet pris le 25 janvier 1867 (1), a indiqué le procédé suivant pour la récupération et l'utilisation de la matière grasse contenue dans les eaux de dégraissage.

L'appareil se compose de trois cuviers macérateurs, placés autour d'une grue tournant autour de son axe vertical. Chaque cuvier est muni d'un robinet qui est en communication avec un réservoir d'eau, d'un serpentin de vapeur et d'un robinet de décharge. Supposons que le cuvier n° 1 renferme le produit de deux macérations, le cuvier n° 2 le produit d'une seule macération et le cuvier n° 3 de l'eau pure de rivière ; les fils placés dans un cylindre à claire-voie ou dans un treillis, formé de grosses cordes, sont descendus dans le cuvier n° 1, à l'aide de la grue tournante ; lorsque la macération a duré environ une heure, on soulève le cy-

(1) *Moniteur scientifique*, 1867, p. 1044.

lindre hors du bain et on le laisse égoutter ; ce liquide savonneux, ainsi enrichi, est écoulé par une rigole dans la cuve où se fait l'extraction. Le cylindre est alors transporté dans le cuvier n° 2, où on le laisse encore séjourner une heure, on le relève et on le transporte dans le n° 3, puis on le remplace, dans le n° 2 qui est à son tour tête de série, par un cylindre rempli de nouveaux cotons. Au bout d'une nouvelle heure, on relève le cylindre du n° 3, et après l'avoir laissé égoutter, on en retire les fils qu'on fait passer de suite au lavoir, ce cylindre est remplacé par le cylindre du n° 2 et ainsi de suite.

Pour retirer maintenant la matière grasse des eaux savonneuses ainsi obtenues, on les fait d'abord évaporer au quart environ de leur volume, on y ajoute du sel marin, pour séparer le savon de la lessive, puis on soutire cette dernière qui peut servir plus tard, par l'alcali qu'elle renferme, pour des débouillages. Quant à la matière savonneuse, on peut achever de la saturer avec des lessives caustiques de soude et la transformer ainsi en savon parfait qui trouvera son emploi dans les opérations du rosage, ou bien encore la décomposer par un léger excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique et utiliser la matière grasse qui remonte à la surface pour la confection de nouveaux bains blancs.

Engallage. — Pour 50 kilog. de coton, on fait bouillir dans une chaudière 5 à 6 kilog. de noix de galle concassées, de sumac ou de dividivi avec une quantité d'eau suffisante. Quand la galle s'écrase facilement sous les doigts, on passe le tout à travers une toile ou un tamis et on y ajoute la quantité d'eau froide nécessaire pour former le volume total d'environ 60 litres. On y passe le coton dégraissé et séché, on le tord, puis on le sèche, d'abord à l'air, puis à l'étuve à 60°.

Autrefois, l'engallage était considéré comme une opération indispensable. Il favorise en effet, par le tannin qu'il laisse sur le coton, la précipitation de l'alumine sur la fibre

et donne ainsi des nuances un peu plus foncées, mais aujourd'hui, dans plusieurs ateliers, on a renoncé à son emploi. Le coton est alors immédiatement, après son dégraissage, soumis à l'alunage.

Alunage. — Le bain d'alun est préparé en faisant dissoudre dans 100 litres d'eau chaude 12 à 20 kilog. d'alun bien exempt de fer et y ajoutant 4 à 6 kilog. de cristaux de soude. Il se dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'il se forme un précipité qui se redissout dans la liqueur, mais qui devient persistant si la proportion de carbonate de soude ajoutée est suffisante. On laisse poser, puis on décante la liqueur claire qui doit peser de 5 à 6° B. Quelquefois on remplace les cristaux de soude par une quantité équivalente de craie.

Le bain d'alun étant préparé, on y passe les cotons à la terrine, on les tord et on les sèche à l'étuve à 60 ou 70° ; assez souvent, on évite cette dernière opération et l'on se contente, après avoir laissé les cotons en tas pendant quelques heures, de les laver à l'eau courante. Enfin, d'après M. Bance, quelques industriels, pour déterminer l'entière combinaison de l'alumine avec les cotons à teindre, passent ceux-ci quelques minutes en bain de craie chauffé à 50°, ou bien les mettent à tremper à froid, pendant un temps plus ou moins long, dans un bain très faible de carbonate de soude. Lavés, séchés on non séchés au sortir de ces bains, les cotons sont prêts à subir les opérations de la teinture.

Teinture. — On teint en général 50 kilog. de coton à la fois. La barque ou chaudière à teindre qui peut être en cuivre ou en bois, chauffée soit à feu nu, soit à la vapeur et dont la capacité est de 600 à 800 litres, étant remplie d'eau, on y ajoute la quantité nécessaire d'alizarine pour rouge, dont la proportion varie de 2 à 7 kilog., suivant l'intensité de la nuance à obtenir. La proportion de 3 à 4 kilog. d'alizarine à 20 0/0 pour 50 kilog. de coton est celle qui est généralement employée pour les rouges ordinaires. On entre

le coton à froid et on élève peu à peu la température, en 2 ou 3 heures, jusqu'à l'ébullition. Dès que la température a atteint 70° à 80°, le bain est incolore, le coton ayant déjà absorbé toute l'alizarine, mais il importe de continuer l'action de la chaleur jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant un quart d'heure ou une demi-heure, pour bien combiner la matière colorante avec le mordant. On retire alors le coton de la chaudière, on le laisse égoutter jusqu'à son refroidissement et on le lave à l'eau courante. Au sortir de la teinture, le coton est loin d'avoir tout l'éclat qu'il est susceptible d'acquérir par les opérations ultérieures de l'avivage et du rosage. Cependant il arrive quelquefois qu'on le livre dans cet état, c'est ce qu'on appelle, suivant une ancienne expression, *livrer sur garance*, mais alors on a eu soin d'introduire dans le bain de teinture une certaine quantité d'acide sulfoléïque pour donner un peu plus de vivacité à la nuance et aussi de maintenir l'ébullition plus longtemps.

Dans le principe, le choix de l'eau a été, pour les industriels qui se livraient à la fabrication du rouge d'Andrinople, une des questions les plus importantes. La présence, dans l'eau employée, d'une proportion convenable de carbonate de chaux est en effet indispensable. M. Rosenstiehl, dans son travail sur les matières colorantes de la garance (1), a démontré en effet, comme nous l'avons déjà indiqué, que l'alizarine aussi bien que l'isopurpurine, ne peuvent saturer les mordants qui se trouvent sur les fibres, qu'à la condition de s'emparer dans le bain d'une certaine quantité de la chaux qui s'y trouve à l'état de carbonate, dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Sous l'influence de la chaleur, ce dernier se dégage peu à peu en abandonnant la chaux qui, avec la matière colorante, se fixe sur le coton. C'est ce qui explique ce fait bien connu des praticiens, qu'il est impossible de faire deux teintures successives dans le

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1876, p. 112.

même bain, même quand on y ajoute, outre la matière colorante, la quantité de calcaire indispensable; c'est qu'en effet l'acide carbonique s'étant dégagé en grande partie pendant la première opération, il n'en reste plus assez pour redissoudre la quantité de carbonate de chaux nécessaire à une nouvelle teinture.

Ce savant a trouvé en outre que l'acide acétique peut parfaitement remplacer l'acide carbonique. Aussi, la pratique, employée dans certaines usines, de corriger l'eau qui doit servir à la teinture par cet acide est-elle parfaitement rationnelle et mérite-t-elle d'être recommandée.

De même on peut, si l'eau n'est pas suffisamment calcaire, y suppléer par une addition d'acétate de chaux en proportion telle que le bain renferme l'équivalent de 200 grammes d'acétate de chaux par kilogramme d'alizarine à 16 0/0 (1). Enfin, si l'on fait usage d'acétate de chaux, on pourra faire, sans inconvénient, plusieurs teintures successives dans le même bain qu'il suffira de remonter, après chaque opération, des quantités nécessaires de matière colorante et de sel de calcaire.

Au sortir du bain de teinture, le coton, une fois refroidi, est lavé à l'eau courante. Il présente alors une teinte d'un rouge un peu brun, sans éclat, qu'il s'agit de modifier par les opérations de l'avivage et du rosage.

Avivage. — Cette opération s'effectue en faisant bouillir le coton avec des lessives alcalines faibles, sous une pression de 1 at. 1/2 à 2 at. On fait usage pour cela des chaudières employées pour le débouillage, dans lesquelles on introduit trois passes, soit 150 kilog. de coton, avec une solution de sel de soude ou de cristaux de soude à 1/2 à 5/4 de degré Baumé, que l'on remplace assez souvent par une vieille lessive de débouillage. La force de cet avivage dé-

(1) Au lieu d'acétate de chaux sec on peut, plus commodement, faire usage de l'acétate à 15° B obtenu en saturant de l'acide acétique par de la craie et qui renferme environ 25 0/0 de sel sec.

pend du reste de l'intensité du rouge déposé sur le coton. Si ce rouge est faible, c'est-à-dire a été produit avec peu d'alizarine, on prend le bain à faible degré, si au contraire le rouge a été obtenu avec une plus forte proportion d'alizarine, on fait usage de lessive à 5/4° B. On fait bouillir de 3 à 5 heures, puis on laisse refroidir le bain, après avoir ouvert la chaudière, et on en retire le coton qu'on lave à l'eau courante.

Rosage. — Cette dernière opération est destinée à donner à la nuance toute la vivacité dont elle est susceptible. Dans la même chaudière que celle qui a servi à l'avivage et qu'on a remplie d'eau à laquelle on ajoute 1 ou 2 kilog. de carbonate de soude pour en précipiter la chaux, on introduit 5 kilog. de savon blanc de Marseille et 300 grammes de sel d'étain préalablement dissous dans un peu d'eau à laquelle on ajoute 200 grammes d'acide azotique. Le rôle du sel d'étain est de déterminer la précipitation d'une certaine quantité d'oxyde de ce métal dans la laque, qui acquiert ainsi cette couleur feu qui est l'un des caractères du rouge d'Andrinople.

De même que pour l'avivage, la force du bain peut varier suivant l'intensité de la nuance du coton, mais les proportions relatives des divers ingrédients qui le composent doivent toujours rester sensiblement les mêmes. Le coton étant introduit dans la chaudière, on fait bouillir sous pression pendant 4 ou 5 heures, et l'opération est terminée quand le rouge a acquis tout son éclat ; on laisse refroidir le bain et on en retire le coton qu'on lave à l'eau courante, puis qu'on essore et fait sécher.

L'échantillon n° 1 de rouge d'alizarine a été obtenu par la méthode que nous venons de décrire. La quantité d'alizarine à 20 0/0 employée, a été de 8 kilog. pour 100 kilog. de coton.

Procédé de teinture en rouge d'Andrinople à l'acide sulforicinique

L'emploi de l'acide sulforicinique pour la fabrication des rouges d'Andrinople, a été l'un des perfectionnements les plus importants apportés à ce genre de teinture. Par l'emploi des huiles tournantes, on est obligé, comme nous l'avons vu, pour arriver à fixer une quantité suffisante de matière grasse sur la fibre, de passer le coton plusieurs fois dans les bains gras et de faire suivre chacune de ces opérations d'un séchage à l'étuve. Avec l'acide sulforicinique, un seul séchage suffit pour fixer la quantité de matière grasse nécessaire, aussi la durée des opérations et les manutentions qu'elles nécessitent se trouvent-elles considérablement diminuées. Ce procédé est pourtant encore peu employé, ce qui doit être attribué à ce que la plupart des ateliers de teinture en rouge turc n'ont pas de générateur à leur disposition et que toutes leurs opérations s'effectuent par un chauffage à feu nu. Le procédé à l'acide sulforicinique nécessitant l'emploi de la vapeur, tout le matériel des anciennes teintureries est donc à modifier et c'est là sans doute une des causes qui ont retardé l'application immédiate de cette nouvelle méthode. Mais comme les rouges qu'elle permet d'obtenir sont tout aussi beaux et aussi solides que ceux préparés par l'ancien procédé et que leur prix de revient est moindre, il n'est pas douteux que, d'ici quelques années, l'emploi des huiles tournantes sera complètement abandonné.

C'est à M. Horace Kœchlin qu'est due, en grande partie, cette nouvelle méthode de fabrication du rouge d'Andrinople, basée sur l'emploi de l'acide sulforicinique, quoiqu'avant lui divers industriels aient déjà fait usage de cet acide pour la fixation des couleurs.

Ainsi, d'après M. Prud'homme (1), en 1867, la maison

(1) *Société chimique*, t. XXXV, p. 218.

Braun et Cordier de Rouen exposait des rouges turcs fabriqués en cinq jours. Les pièces étaient foulardées en aluminate de soude à 18° B, dégommées en chlorure ammonique, puis lavées, teintes en garancine, foulardées en bain gras, séchées et vaporisées une heure. Elles étaient ensuite avivées et rosées comme à l'ordinaire. Le bain gras se préparait en traitant l'huile d'olive par l'acide nitrique, d'après la méthode de Hirn.

La maison Gros, Roman et Marozeau, de Wesserling, imprimait depuis 1869, sur tissus foulardés au préalable en acide sulfoléïque ; il suffisait de vaporiser et de laver les pièces, pour obtenir des rouges et roses plus beaux que les anciens rouges et roses par teinture, obtenus à grand renfort d'acidulages et de savonnages. C'était donc une idée dans l'air que l'acide sulfoléïque forme avec les matières colorantes, sous l'influence du vaporisage, des laques plus brillantes et plus solides.

Mais tous ces faits ne diminuent en rien le mérite de M. Horace Kœchlin, à qui revient l'honneur d'avoir su tirer de ces données éparses un ensemble de faits pratiques constituant mieux qu'un procédé, une véritable découverte.

Le procédé primitif peut se résumer ainsi :

1° Foulardage d'un mordant d'alumine, qu'on fixe et qu'on nettoie à la manière ordinaire ;

2° Teinture en alizarine pour rouge avec addition d'acétate de chaux ;

3° Foulardage en acide sulfoléïque et séchage ;

4° Vaporisage ;

5° Savonnage ;

Importé en Angleterre, ce procédé en revint bientôt et se répandit sur le continent avec les modifications suivantes :

Les Anglais, gens pratiques, trouvèrent plus simple d'employer, au lieu d'huile d'olive ou d'oleïne, l'huile de ricin dont le prix est moins élevé dans leur pays, et cherchèrent à réduire le nombre des opérations nécessitées par le

nouveau procédé. L'huile de ricin, modifiée par l'acide sulfurique, comme l'oléïne du reste, jouit de propriétés particulières qui permirent de l'introduire dans le bain de teinture, de sorte que la fixation de la matière colorante sous forme de laque à acide gras, s'effectuait en une seule opération. La teinture proprement dite était suivie d'un vaporisage et de savonnages.

Les procédés actuellement en usage pour la teinture du coton en écheveaux ne sont que des combinaisons, dans un ordre variable, des différentes méthodes que nous venons d'exposer. Mais, avant d'entrer dans leur description, disons quelques mots des appareils dont on fait généralement usage pour le vaporisage des écheveaux.

Un des appareils les plus simples et qui a été copié sur celui employé dans la plupart des fabriques d'indiennes, se compose d'une cuve rectangulaire en bois, bien étanche, à peu près cubique et d'environ 2 mètres de côté, au fond de laquelle se trouvent des tuyaux percés de trous donnant accès à la vapeur et au-dessus desquels est tendu un tissu de laine grossière, destiné à retenir l'eau de condensation. Les parois intérieures sont également garnies de grosses toiles, enfin, la cuve est fermée d'un couvercle en bois recouvert intérieurement d'un drap de laine. Les écheveaux sont disposés dans la cuve, soit sur des traverses horizontales en bois, soit sur plusieurs étages de filets à larges mailles tendus horizontalement. Par la disposition même de l'appareil, le vaporisage ne peut s'effectuer qu'à la pression ordinaire et c'est en général suffisant ; cependant, si l'on veut opérer à une pression un peu supérieure, on peut alors faire usage de la cuve à wagonnets de MM. Tulpin de Rouen (fig. 13), qui se compose d'un cylindre en tôle horizontal fermé à l'une de ses extrémités et dont l'autre, restée libre, est disposée de façon à recevoir un couvercle mobile. A l'intérieur de ce cylindre se trouvent deux rails sur lesquels on peut faire circuler un chariot muni de bobines sur lesquelles sont suspendus les écheveaux. L'appareil est disposé

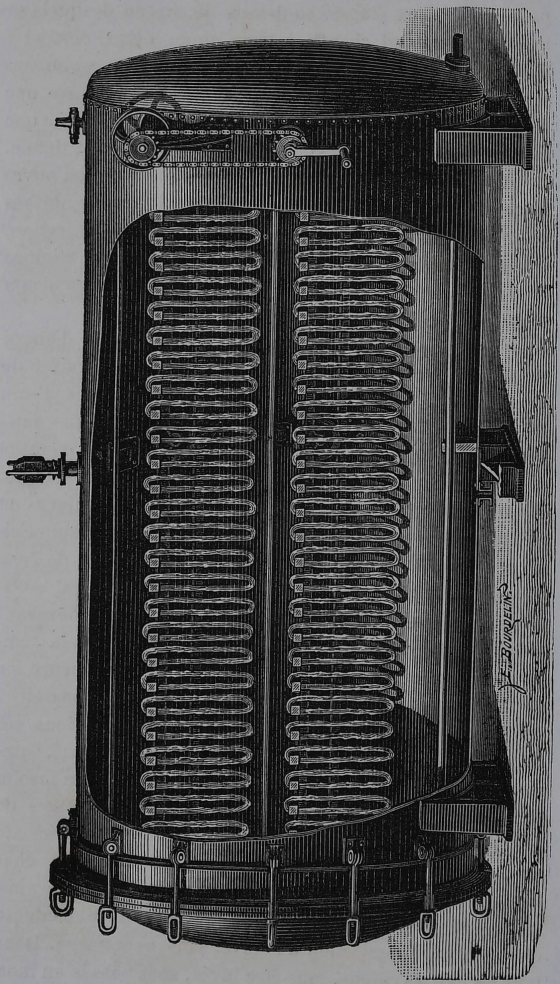


Fig. 13. — Cuve à vaporiser

pour un ou deux étages, au-dessus de chacun desquels se trouve un plafond chauffé à trois atmosphères, destiné à éviter la formation de gouttelettes d'eau qui, en retombant sur les écheveaux, y produiraient des taches. La cuve une fois chargée, on la ferme et on y fait arriver la vapeur que l'on maintient à une pression d'une atmosphère et demie. Le vaporisage terminé, on fait tomber la pression, on ouvre la cuve et on en retire le chariot qu'on débarasse de ses écheveaux et qui se trouve prêt pour une nouvelle opération.

La méthode la plus employée aujourd'hui pour la teinture en rouge à l'acide sulforicinique, et qui fournit les meilleurs résultats, est la suivante :

Les cotons, débouillis comme à l'ordinaire, sont d'abord passés, en terrine, en bain d'acide sulforicinique à raison de 10 à 15 kilog. de cet acide, à 50 0/0, pour 100 litres d'eau. Le bain est préparé en versant l'acide sulforicinique dans l'eau et y ajoutant, si cela est nécessaire, une petite quantité d'ammoniaque de façon à le rendre complètement soluble. Si l'on fait usage d'eau calcaire, le bain reste toujours un peu trouble par suite de la précipitation, par l'acide sulforicinique, de la chaux contenue dans l'eau, mais avec de l'eau de pluie et si la quantité d'ammoniaque ajoutée est suffisante, le bain est parfaitement limpide. Les écheveaux, bien tordus, sont alors portés à l'étuve et séchés à la température de 50° à 60°, puis soumis, pendant une heure ou une heure et demie, au vaporisage dans l'un des appareils à vaporiser que nous avons décrits précédemment. Sous ces influences, le sulforicinate d'ammoniaque est dissocié, l'ammoniaque se dégage et l'acide sulforicinique, devenu insoluble, reste fixé sur la fibre ; c'est là un des avantages de l'emploi du sulforicinate d'ammoniaque sur le sulforicinate de soude, qui, n'étant pas décomposable par la chaleur, reste toujours en partie soluble et se trouve ainsi moins complètement fixé. Assez souvent on se contente d'une simple dessication à l'étuve, sans vaporisage. Dans tous les cas, les cotons, sans être lavés, sont passés en mor-

dant d'acétate d'alumine à 4° ou 5° B, avec ou sans addition d'un peu de sel d'étain ; le corps gras, fixé sur la fibre, détermine la précipitation de l'alumine d'une façon parfaitement uniforme, on lave à l'eau courante, on essore et on procède à la teinture. Le bain, pour 100 kilog. de coton, est monté avec 4 à 8 kilog. d'alizarine pour rouge à 20 0/0, auxquels on peut ajouter 2 à 3 kilog. d'acide sulforicinique. On entre à froid et on monte peu à peu jusqu'à l'ébullition que l'on maintient un quart d'heure ou une demi-heure, puis les écheveaux sont essorés et soumis à un second vaporisage d'une heure qui donne à la nuance un éclat et une vivacité auxquels on n'arrivait autrefois que par un avivage énergique. Après ce vaporisage, il n'y a plus qu'à donner au coton un rosage avec savon et sel d'étain sans addition d'acide nitrique, ou même avec du savon seul, surtout si l'on a introduit du sel d'étain dans le mordant ; le rouge, dans ce dernier cas, est plus vif et plus éclatant, mais de nuance toujours un peu jaunâtre.

Le procédé que nous venons de décrire, et au moyen duquel a été obtenu l'*échantillon n°* 2, est, sans contredit, celui qui fournit les meilleurs résultats ; cependant, dans plusieurs ateliers, on suit encore une méthode un peu différente, peut-être plus expéditive et moins dispendieuse, mais dont les résultats sont moins satisfaisants sous le rapport de l'éclat et de l'égalité des nuances, par suite du mode employé pour la fixation de l'alumine, qui, au lieu d'être effectuée par précipitation, est réalisée par la décomposition de son acétate à l'étuve.

Dans ce procédé, les cotons, convenablement débouillis, sont passés, en terrine, en acétate d'alumine à 4° ou 5° B, puis séchés, à la température de 50°, dans une étuve dont on a soin de renouveler l'air de temps à autre de façon à entraîner les vapeurs d'acide acétique.

Au sortir de l'étuve, on les passe en barque, à la température de 60°, dans un bain de craie ou de silicate de soude à 3 ou 4 gr. par litre, pour achever de fixer l'alumine. On les lave

à l'eau courante, on les essore et ils sont alors préparés pour recevoir la teinture, qui s'effectue exactement dans les mêmes conditions que celles indiquées précédemment. Celle-ci une fois terminée, on laisse refroidir le coton, on le passe, en terrine, en bain d'acide sulforicinique à raison de 12 à 15 kilog. de cet acide à 50 0/0 par 100 litres d'eau, on le fait sécher à l'étuve et on le soumet au vaporisage pendant une heure et demie. On lave et on termine par un bain de rosage ou de savon.

On a encore proposé, pour simplifier ce procédé et supprimer le passage du coton en bain d'acide sulforicinique, d'introduire cet acide directement dans le bain de teinture, faire sécher et soumettre aussitôt au vaporisage.

Enfin, pour des rouges très ordinaires, on peut supprimer complètement le vaporisage qu'on remplace, en partie, par une ébullition plus prolongée dans le bain de teinture. Mais, par ces méthodes simplifiées, on n'arrive jamais à donner à la nuance tout l'éclat et la solidité qu'elle est susceptible d'acquérir par le vaporisage.

Les rouges d'alizarine sont peu employés sur cotons bruts non filés, il est, en effet, très difficile d'obtenir, dans ce genre de teinture, des couleurs bien unies et, en outre, comme, à intensité de nuance égale, ces cotons absorbent beaucoup plus de matière colorante que les cotons filés, leur prix de revient en est sensiblement augmenté. Enfin, un des inconvénients qui s'oppose encore à ce genre de travail, consiste dans le nombre considérable d'opérations qu'exige ce mode de teinture et qui a pour résultat de feutrer le coton et de nécessiter l'emploi répété de la déchireuse. Le commerce des rouges d'alizarine sur coton brut est, du reste, assez restreint et les quelques industries qui en font usage préfèrent effilocher les déchets de cotons filés rouges que l'on peut se procurer facilement dans les tissages mécaniques.

Roses à l'alizarine.

Les roses à l'alizarine sont obtenus exactement comme les rouges, seulement le mordant doit être dix fois moins fort et la quantité d'alizarine beaucoup moins considérable, en outre l'engallage doit, dans tous les cas, être complètement supprimé. Mais comme les roses qu'on se propose d'obtenir doivent présenter une grande résistance aux divers agents chimiques, la quantité d'huile fixée sur la fibre doit être toujours au moins égale à celle employée pour la fabrication des rouges grand teint ; aussi donne-t-on assez souvent jusqu'à quatre et cinq bains d'huile, même pour l'obtention de roses très pâles, mais qui sont alors d'une solidité à toute épreuve. Le mordant d'alun peut être préparé comme pour les rouges, mais doit être étendu, avant d'y passer le coton, d'environ huit à dix fois son volume d'eau, Enfin, pour la teinture, une proportion de 0 k. 7 à 1 kilog. d'alizarine, à 20 0/0, pour 100 kilog. de coton est suffisante. L'alizarine employée est l'alizarine pour violet, car l'alizarine pour rouge donnerait des tons trop orangés. Malgré ces minimes proportions de matière colorante, les nuances, après teinture, sont encore souvent trop foncées, c'est, du reste, un avantage qui permet de leur faire subir une légère dégradation par l'emploi d'un avivage et d'un rosage plus énergique que celui employé pour les rouges et c'est ainsi qu'on arrive à donner à la couleur un éclat et une solidité remarquables.

Dans la fabrication des roses, la plus grande difficulté est d'obtenir des teintes bien uniformes. On n'y arrive qu'en apportant les plus grands soins à la teinture. Les cotons, mordançés et bien lavés, sont entrés dans le bain où on les manœuvre pendant un quart d'heure à une demi-heure à froid, puis on élève peu à peu et très lentement la température jusqu'à 80° ou 90°. A ce moment, le bain est complètement épuisé, et, sans monter jusqu'à l'ébullition, on retire

les écheveaux dont la nuance se trouverait ternie par l'action d'une température plus élevée ; on les laisse refroidir, on les lave et il n'y a plus qu'à les soumettre aux opérations de l'avivage et du rosage, comme nous l'avons indiqué précédemment. L'*échantillon n°* 3 montre un spécimen de rose obtenu par cette méthode, avec 1 kilog. d'alizarine à 20 0/0 pour 100 kilog. de coton.

De même que pour les rouges, on peut, dans la fabrication des roses, remplacer les huiles tournantes par l'acide sulforicinique. L'opération se trouve alors considérablement simplifiée puisqu'on arrive ainsi à fixer, d'un seul coup, sur la fibre, une quantité de matière grasse équivalente à celle qu'on ne pourrait y déposer que par de nombreux passages en bains blancs, suivis chacun d'une dessication à l'étuve. Pour cela, les cotons débouillis sont passés, en terrine, en bain d'acide sulforicinique à 10 ou 15 kilog. de cet acide à 50 0/0 par 100 litres d'eau. On fait sécher, on vaporise, on passe en mordant d'acétate d'alumine à 1° B, puis on lave et teint comme précédemment, sans monter à l'ébullition. La teinture terminée, on donne un second vaporisage et la nuance, pour acquérir tout son éclat, n'a plus qu'à subir un rosage un peu énergique en savon, sel d'étain et acide nitrique.

Teinture des violets et lilas d'alizarine aux huiles tournantes.

Le coton, destiné à la teinture en violet, est d'abord débouilli en lessive alcaline exactement dans les mêmes conditions que celles indiquées pour la teinture en rouge d'Andrinople, on le lave à l'eau courante, on l'essore et on le sèche à l'étuve à 60° ou 80°. On le soumet alors à un huilage identique à celui employé dans la teinture en rouge ; le bain blanc est monté à raison de 5 à 6 kilog. d'huile tournante par 100 litres de lessive alcaline à 1° ou 1° 1/2 B, on

lui donne un, deux ou trois huilages, après chacun desquels on le fait sécher à l'étuve à 60° ou 80° ; on le soumet ensuite à un dégraissage en eau chaude pour éliminer les parties d'huile non fixées, on le lave à l'eau courante, on l'essore et on le sèche. Toutes ces opérations se font exactement comme nous l'avons indiqué précédemment pour la teinture en rouge et le coton est alors prêt à recevoir le mordant.

Celui-ci est préparé en faisant dissoudre dans de l'eau de la couperose verte ou sulfate de fer en quantité suffisante pour obtenir une solution à 2° ou 3° B, on laisse poser et on décante la partie claire qui est alors prête à servir. On y passe le coton en terrine, on le tord, puis on le laisse en tas quelques heures, pour le laver ensuite à l'eau courante, on peut aussi le laver immédiatement après son mordançage. Sous l'influence du corps gras dont est imprégné le coton, le sulfate de fer est décomposé et il se forme une combinaison insoluble du métal avec l'huile, aussi la quantité de fer, déposée sur les fibres, dépend-elle surtout de la quantité de matière grasse dont celles-ci sont imprégnées et non de la concentration du mordant. Pour les lilas, un seul bain d'huile sera suffisant, tandis que pour les violets on devra donner trois huilages et les cotons, ainsi préparés, passés dans le même bain de sulfate de fer, prendront des quantités de ce métal proportionnelles à la quantité d'huile dont ils sont imprégnés et par suite aussi à la quantité d'alizarine qu'ils sont destinés à recevoir. Il ne faut, en effet, dans aucun cas, chercher à graduer la nuance du violet en ne faisant varier que les proportions d'alizarine. Si la quantité de fer fixée sur la fibre est trop forte, et elle dépend comme nous venons de le voir de la quantité d'huile employée, on n'obtiendra, en teinture, que des nuances rougeâtres sans vivacité si on ne sature complètement ce fer par une quantité suffisante de matière colorante. Pour les violets, en effet, bien plus encore que pour les rouges, la saturation du mordant est de toute importance et les nuances seront tou-

jours d'autant plus bleues que cette saturation aura été plus complète.

Le sulfate de fer est encore le mordant le plus employé pour la fabrication des violets, on peut cependant le remplacer, souvent avec avantage, par un bain de pyrolignite de fer à 1° ou 2° B ; mais il est à remarquer, qu'à degré de bain égal, le pyrolignite de fer constitue toujours un mordant plus fort que le sulfate, ce qui peut permettre, dans certains cas, de réaliser, avec un nombre moindre d'huilages, des nuances plus foncées.

Enfin, on a encore proposé l'emploi, comme mordant, d'un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre dans les proportions de 6 parties de sulfate de fer pour une partie de sulfate de cuivre, mais le coton, passé dans ce mordant, sans autre préparation, lavé et teint, ne donne que des nuances ternes et rougeâtres sans aucun intérêt.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir des violets très foncés ou *violets noirs*, on peut donner au coton, avant le mordançage, un engallage en décoction de noix de galle ou de tannin, après lequel on mordançe comme précédemment. Les nuances que l'on obtient en teinture, dans ces nouvelles conditions, sont analogues, suivant chaque mordant, à celles indiquées précédemment, mais sont beaucoup plus foncées. C'est encore avec le pyrolignite de fer que l'on obtient les violets les plus noirs et à reflet bleuâtre ; quant au mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, il fournit, sur tannin, des violets rougeâtres de couleur prune qui, dans certains cas, peuvent présenter de l'intérêt.

L'emploi du tannin est surtout avantageux si l'on fait usage, comme mordant, de sulfate de fer, car il permet de fixer, sans avoir recours à un plus grand nombre de bains d'huile, une proportion plus forte de fer et par suite d'obtenir en teinture des nuances beaucoup plus foncées.

Quel que soit le procédé de mordançage employé, le coton, bien lavé, est alors prêt à subir l'opération de la teinture. La chaudière étant remplie d'eau, on y ajoute la quantité né-

cessaire d'alizarine pour violet à 20 0/0, dont la proportion varie, pour 100 kilog. de coton, de 3 à 7 kilog. pour les violets et de 2 à 3 kilog. pour les lilas. L'eau, employée dans cette opération, doit être calcaire, car, comme nous l'avons vu précédemment, l'alizarine ne peut se fixer sur la fibre et saturer le mordant qu'à la condition de trouver dans le bain une quantité suffisante de chaux à l'état soluble ; aussi dans le cas où l'eau employée ne renfermerait pas naturellement en solution une quantité suffisante de carbonate de chaux, il serait indispensable d'y remédier par une addition convenable d'acétate de chaux.

Les cotons sont entrés à froid, puis on élève peu à peu la température, en 2 ou 3 heures, jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant un quart d'heure ou une demi-heure. Au bout de ce temps, le bain doit être complètement épuisé. On retire le coton qu'on laisse refroidir, on le lave à l'eau courante, puis on lui donne, à la température de 50° à 60°, un bain de savon à raison de 4 à 5 kilog., pour 100 kilog. de coton. Si l'on voulait obtenir des violets à ton rougeâtre, il suffirait d'ajouter au bain un peu de lessive de soude faible à 1° B. Il n'y a plus ensuite qu'à laver, essorer et faire sécher.

Les échantillons 4 *et* 6 ont été obtenus par la méthode que nous venons d'indiquer avec des proportions égales d'alizarine, le premier avec tannin et le second sans tannin dans le mordant.

Teinture des violets et lilas d'alizarine sans huile.

Le rôle de l'huile, dans la teinture des violets, est loin d'être aussi considérable que pour les rouges auxquels l'huile donne cette vivacité et cet éclat qu'on ne peut obtenir sans son emploi. Pour les violets au contraire, l'action de l'huile paraît se borner à la fixation du fer sur la fibre, or il est facile d'arriver au même résultat par d'autres moyens plus expéditifs et moins dispendieux.

Le mode de fixation du mordant, par exposition, dans une atmosphère chaude et humide, du coton préalablement imprégné de pyrolignite de fer, ne fournit que de mauvais résultats, non pas sous le rapport de la nuance, mais sous le rapport de l'uniformité de la teinture ; aussi ce procédé qui, en impression, donne d'excellents résultats, n'est pas applicable à la teinture sur écheveaux pour laquelle il est de toute nécessité de déterminer la fixation du fer par précipitation. Or on peut, dans ce but, faire usage de divers agents chimiques parmi lesquels nous citerons le tannin et le silicate de soude ; l'ammoniaque, employée dans la proportion de 50 gr. à 100 gr. par litre, fournit également de bons résultats, mais son odeur en interdit l'emploi dans les ateliers ; les lessives alcalines, soit seules, soit additionnées d'un peu de chlorure de soude, déterminent aussi la précipitation uniforme de l'oxyde ferrique sur la fibre, mais le coton, ainsi préparé, acquiert toujours en teinture un ton rougeâtre qui doit en faire rejeter l'emploi. Le tannin et le silicate de soude sont donc les deux précipitants qui semblent fournir les meilleures nuances.

Le bain de tannin est préparé à raison de 1, 2 ou 3 grammes de tannin par litre d'eau, on y passe le coton, on le tord, puis, sans laver, on le mordançe en pyrolignite de fer à 1° ou 2° B, et on lave. La quantité de fer précipité dépend surtout de la concentration du bain de tannin et la proportion de 2 gr. par litre fournit des violets foncés, de nuance au moins égale à celle obtenue avec des cotons ayant subi trois passages en huile (*échantillon n° 5*).

Quant au silicate de soude, il est surtout remarquable par les nuances bleues qu'il permet de réaliser. Les cotons sont d'abord passés en pyrolignite de fer à 1° ou 2° B, on les tord aussi uniformément que possible, et on les passe aussitôt en silicate de soude à 5 ou 10 grammes par litre à la température de 40° ou 45°, puis on lave. Suivant la concentration du bain de pyrolignite de fer, on obtient des nuances plus ou moins nourries, mais pour les violets très foncés, il est toujours préférable d'avoir recours au tannin.

Les cotons, teints en violet par l'un ou l'autre de ces procédés, ne le cèdent en rien, sous le rapport de la nuance, à ceux obtenus sur coton huilé. Mais, sous le rapport de la solidité et de la résistance aux agents chimiques, ils paraissent un peu inférieurs.

Quoique résistant parfaitement aux solutions de chlorure de chaux à 1° ou 2° B et aux lessives bouillantes de sel de soude à 2° et 3° B, on peut observer que, si l'on augmente ces proportions, ce sont les violets sans huile qui, les premiers, se trouvent altérés. Mais, malgré cette infériorité, leur solidité est toujours en général assez grande pour la plupart des usages auxquels on les destine.

Mordorés et palliacats à l'alizarine.

Ces nuances sont intermédiaires entre le rouge et le violet et sont obtenues par des méthodes absolument semblables à celles que nous avons indiquées pour ces deux dernières couleurs, mais à la condition de faire usage de cotons mordançés en un mélange d'alumine et de fer. En variant les proportions relatives de ces deux mordants, on peut faire varier les nuances presqu'à l'infini.

Pour les mordorés, dont la nuance est rougeâtre, c'est l'alumine qui, dans le mordant, doit dominer, tandis que pour les palliacats, dont les nuances se rapprochent du violet, c'est au contraire le mordant de fer qui doit être employé en plus forte proportion. Quant aux nuances fleur de pêcher, dont la teinte est comprise entre celles des lilas et des roses, on les obtient en faisant usage, comme précédemment, d'un mélange, comme mordant, d'alumine et de fer que l'on a soin d'étendre d'une quantité d'eau suffisante, suivant l'intensité de nuance que l'on veut obtenir.

Tout ce que nous avons dit relativement à la teinture des rouges et des violets est par suite applicable à la teinture de

ces différentes couleurs que l'on peut réaliser avec le concours, soit d'huile tournante, soit d'acide sulforicinique.

Si l'on fait usage d'huile tournante, et c'est la méthode la plus généralement suivie, on donne deux ou trois bains blancs, comme nous l'avons indiqué pour les rouges, en séchant les cotons à l'étuve après chaque passage; après leur dégraissage, on les passe dans une solution faible de tannin ou une décoction de noix de galle ou de sumac, on les fait sécher, d'abord à l'air, puis à l'étuve, et ils sont alors prêts à recevoir le mordant. Ce dernier est préparé avec un mélange de sulfate de fer et d'alun saturé, auquel on ajoute une quantité d'eau suffisante pour l'amener à 3 ou 4° B. En faisant varier les proportions relatives de chaque mordant, on peut réaliser toutes les nuances, depuis les plus rouges jusqu'aux plus violettes.

On peut encore remplacer l'alun par l'acétate ou le pyrolignite d'alumine et le sulfate de fer par le pyrolignite de fer, mais il est à observer que, dans ce cas, les proportions relatives des deux mordants doivent être modifiées, le pyrolignite de fer, à degré égal, donnant toujours des nuances plus violettes que le sulfate de fer.

Le mordançage terminé, le coton est lavé et teint avec de l'alizarine pour violet, en ayant soin d'ajouter au bain, comme nous l'avons indiqué pour la teinture des violets, une proportion convenable d'acétate de chaux suivant la nature de l'eau employée, il n'y a plus alors qu'à lui donner un bain de savon additionné d'un peu de carbonate de soude, l'essorer et le faire sécher (*échantillons* 7 *et* 8).

Pour les nuances fleur de pêcher, le mode opératoire est exactement le même, il suffit de faire usage d'un mordant plus faible, et de supprimer l'engallage qui pourrait ternir la couleur (*échantillon* 9).

Dans le cas où l'on fait usage d'acide sulforicinique en place d'huile tournante, le procédé se trouve considérablement simplifié, sous le rapport des manutentions à donner au coton; un simple séchage à l'étuve, suivi d'un vapori-

sage, étant suffisant pour fixer sur la fibre la quantité nécessaire de matière grasse. La méthode à suivre est celle que nous avons indiquée pour la teinture en rouge. Le coton, d'abord passé en bain de sulforicinate d'ammoniaque à 100 ou 150 gr. par litre, est séché à l'étuve, vaporisé une heure ou une heure et demie, puis passé en bain de tannin à un ou deux grammes par litre, dont on fait varier la concentration suivant la nuance à obtenir. Le tannin ayant pour but en effet de fixer le fer et n'agissant pas sensiblement sur l'alumine, qui, au contraire, se trouve précipitée sur la fibre par l'acide sulforicinique, il en résulte que plus la proportion de tannin employée sera grande, plus la nuance obtenue se rapprochera du violet ; aussi pour les grenats très rouges devra-t-on faire complètement abstraction de tannin.

Dans tous les cas, aussitôt après ce passage, les cotons, sans être lavés, sont passés en mordant formé d'un mélange de pyrolignite d'alumine et de fer dont on peut faire varier les proportions relatives suivant la nuance à obtenir, en observant toutefois que celle-ci dépend surtout, comme nous l'avons indiqué plus haut, de la concentration du bain de tannin employé antérieurement. Après le mordançage, les cotons sont alors lavés, teints en alizarine pour violet, vaporisés une heure, lavés, puis passés en bain de savon et séchés.

Orange d'alizarine (nitroalizarine).

La nitroalizarine a été obtenue, pour la première fois, par M. Perkin (1) en faisant réagir de l'acide nitrique sur la diacétylalizarine. Ce produit était resté sans application industrielle lorsque, dans la séance du 29 septembre 1875 de la Société industrielle de Mulhouse, M. Gustave Schœffer vint

(1) *Journ. of the chem. soc.*, 1872 (2), p. 578.

annoncer que M. Charles Strobel avait constaté qu'un tissu, teint en rouge au moyen de l'alizarine, se transforme, par l'action des vapeurs nitreuses, en un bel orange ne virant plus au rouge par l'action des bains de savon bouillants. M. Rosenstiehl (1), après avoir répété ces expériences et les avoir étendues aux diverses matières colorantes de la garance, à ses principaux dérivés commerciaux et aux alizarines artificielles, constata que c'est l'alizarine qui est la véritable génératrice de cette nouvelle matière colorante. Pour la préparer, dans de grands flacons de verre, il verse de l'alizarine en pâte du commerce qu'il agite de manière à en bien recouvrir les parois, puis fait égoutter et sécher. Il remplit alors les flacons de vapeurs nitreuses et, en peu de minutes, la couleur de l'alizarine change et les gaz se décolorent.

Après avoir détaché le contenu des flacons avec de l'eau, il traite la masse par de la soude qui dissout l'alizarine en excès et n'agit que fort peu sur la matière colorante orange, dont la combinaison alcaline est insoluble dans un excès de réactif. Le sel de soude, après quelques cristallisations dans l'eau, est décomposé par un acide et la matière colorante, mise en liberté, est purifiée par une série de cristallisations dans le chloroforme.

Depuis les travaux de M. Rosenstiehl, divers brevets ont été pris pour l'obtention de cette matière colorante.

En 1875, M. Grawitz, dans son brevet du 29 novembre, propose, pour obtenir les trois nitroalizarines, d'ajouter une, deux ou trois molécules d'acide nitrique à une solution refroidie d'une molécule d'alizarine dans l'acide sulfurique.

En 1877, M. Caro indique la méthode suivante : on fait dissoudre une partie d'alizarine dans vingt parties d'éther, d'acide acétique, de pétrole ou de nitrobenzine, on peut

(2) *Société industrielle de Mulhouse*, 1876, p. 243 et 247 et *Bull. de la soc. chim.*, t. XXVI, p. 63.

aussi employer de l'acide sulfurique de densité 1,84, et on fait passer dans la solution un courant d'acide nitreux aussi longtemps qu'il s'en absorbe. La matière colorante est ensuite recueillie, soit par évaporation du dissolvant, soit par précipitation à l'aide d'une solution aqueuse de potasse et décomposition du sel formé par un acide.

Enfin, il faut encore citer le procédé de M. Schunck et H. Rœmer (1), qui consiste à mettre en suspension 10 p. d'alizarine sèche et pulvérisée dans 100 p. d'acide acétique et à y ajouter, peu à peu, 7 p. d'acide nitrique à 42° B. Le liquide s'échauffe légèrement et il se forme une bouillie d'aiguilles jaunes qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans la potasse ; par une addition d'un excès d'alcali, un précipité pourpre du sel de nitroalizarine se sépare, tandis que l'alizarine non attaquée reste dans les eaux-mères, ce sel de potasse est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique. D'après ces auteurs, cette nitroalizarine serait identique avec celle de M. Rosenstiehl, obtenue par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine, ainsi qu'avec la nitroalizarine de M. Caro, mais différerait de celle de M. Perkin préparée avec la diacétylalizarine.

D'après M. A. Kopp (2), voici le procédé qui serait suivi en industrie pour la fabrication de la nitroalizarine. De l'alizarine très pure, c'est-à-dire obtenue avec de l'acide monosulfoanthraquinonique, bien exempt d'acide disulfoanthraquinonique, desséchée et finement pulvérisée, est d'abord délayée dans de la ligroïne. On fait passer de l'acide nitreux dans ce mélange jusqu'à ce qu'une petite portion, dissoute dans l'eau bouillante, donne, avec un alcali, une coloration rouge jaunâtre. Arrivé à ce point, on interrompt l'opération, on filtre, on presse le résidu, on dissout le tout dans une solution étendue et bouillante de soude, on laisse bouillir

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1272.
(2) *Rapport sur l'exposition universelle de* 1878. *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1162.

quelque temps pour chasser toute la ligroïne ét finalement on précipite la nitroalizarine par l'acide chlorhydrique. Le précipité jaune, recueilli sur un filtre et égoutté, fourni la pâte d'orange d'alizarine du commerce à 10, 15 et même 20 0/0, suivant son degré de dessication.

D'après M. Rosenstiehl (1), l'orange d'alizarine est de l'alizarine mononitrée, $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{4} = C^{14}H^{5}(AzO^{2})(OH)^{2}O^{2}$. Cristallisée dans le chloroforme, elle se présente sous forme de paillettes orangées à reflets verts. Elle est un peu soluble dans l'eau qu'elle colore, soluble dans les différents dissolvants neutres et dans les acides acétique et sulfurique.

Sa dissolution dans les alcalis est violet-rouge ; sa laque calcaire possède la même couleur ; en teinture, elle sature les mordants dans l'eau distillée. Le bicarbonate de calcium la précipite totalement du bain de teinture et ce précipité, une fois formé, n'est plus décomposé par l'acide carbonique.

La résistance de la laque calcaire à l'acide carbonique, permet de reconnaître la présence de l'alizarine quand elle est mêlée au dérivé nitré. Dans ce but, on compose un bain de teinture avec une dissolution de bicarbonate de calcium en quantité suffisante pour précipiter les deux matières colorantes et on porte à l'ébullition ; l'acide carbonique est éliminé et les laques calcaires se forment. On s'assure que la précipitation est totale en plongeant dans le bain un petit carré d'étoffe mordançée qui doit en ressortir complètement incolore. On fait alors passer dans le bain un courant d'acide carbonique qui remet l'alizarine en liberté ; en teignant un petit échantillon du tissu mordançé dans ce bain, on reconnaît aisément la présence de cette matière colorante aux couleurs caractéristiques qu'elle communique aux oxydes d'aluminium et de fer.

Teinture en orange d'alizarine. — L'orange d'aliza-

(1) Rosenstiehl., *loc. cit.*

rine donne en teinture, avec les différents mordants, des nuances assez variées. Avec les mordants de fer on obtient des violets, avec ceux d'alumine une couleur orange ; cette dernière couleur est assez brillante et gagne, comme le rouge d'alizarine, par les opérations de l'avivage.

Le coton mordançé en chrome y prend une teinte d'un beau grenat ; avec un mélange de fer et de chrome, la nuance est plus foncée.

D'après M. Stamm, l'orange d'alizarine donne avec l'uranium, fixé sur la fibre, des gris assez jolis, mais moins beaux que ceux d'alizarine et avec le cuivre, le nickel, le cadmium, le bismuth, l'antimoine, des roses jaunâtres sans vivacité.

Mais, de tous les mordants, celui d'alumine est, jusqu'à présent, le seul qui présente de l'intérêt.

La teinture se fait comme celle de l'alizarine. Le coton, mordançé en acétate d'alumine à 4 ou 5 degrés Baumé, puis passé en bain de silicate ou d'arséniate de soude à 5 ou 10 grammes par litre, est teint en bain de nitroalizarine, dont on élève peu à peu la température jusqu'à l'ébullition. Comme l'a fait observer M. Stamm, si l'on fait usage de cotons huilés, on obtient des teintes oranges pouvant rivaliser avec les oranges de chrome. Dans ce cas, la meilleure méthode consiste à opérer exactement comme on l'a indiqué pour les rouges d'alizarine à l'acide sulforicinique. Le coton est passé en bain de sulforicinate d'ammoniaque à 100 ou 150 grammes par litre, on sèche à l'étuve à 60 ou 75°, on vaporise une heure, passe en acétate d'alumine à 4 ou 5 degrés Baumé, lave et teint. Après la teinture, on peut donner un second vaporisage et on termine par un bain de savon bouillant (*échantillon n°* 10).

Les teintures d'orange d'alizarine sont très solides, elles résistent au savon, à l'avivage et même au chlore, mieux que les rouges d'alizarine.

Alizarine bleue ou bleu d'anthracène.

Le 27 juin 1877, M. Prud'homme annonçait à la société industrielle de Mulhouse les résultats auxquels il était arrivé en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'alizarine ou de nitroalizarine, de glycérine et d'acide sulfurique. Il obtenait ainsi un corps qui, avec les mordants de fer et d'alumine, donnait en teinture des nuances noir-bleu et gris-bleu se rapprochant tout à la fois de l'indigo et du campêche. M. Muller, frappé de l'importance que pouvaient avoir ces produits, appella l'attention de la *Anilin und Soda Fabrik* de Ludwigshafen sur la production industrielle de cette matière colorante et, quelques mois après, apparaissait l'alizarine bleue, que M. Brunck était arrivé à isoler et à produire à l'état de pureté et dont il a aussi indiqué les principales propriétés (1).

D'après M. Prud'homme, pour obtenir le bleu d'alizarine, on chauffe à 200°, 1 partie de nitroalizarine avec 2 parties de glycérine et 2 parties d'acide sulfurique à 66°. Le liquide devient brun foncé, presque noir. Après refroidissement, on traite la masse par de l'eau et on filtre. La matière insoluble, traitée par un mélange parties égales d'eau et d'alcool, abandonne alors à ce vihicule l'alizarine bleue; le résidu est constitué par une nouvelle matière colorante teignant les mordants de fer en brun-cachou et qu'on trouve actuellement dans le commerce sous le nom d'*alizarine brune*.

D'après M. le docteur Koch (2), chimiste chez MM. Binschedler et Busch, la fabrication du bleu d'alizarine s'effectuerait de la façon suivante : On fait chauffer vers 200° parties égales d'acide sulfurique très concentré et de glycérine

(1) *Bull. de la Société chimique*, tome XXX, p. 422.
(2) *Rapport sur l'exposition universelle de* 1878, par M. A. Kopp. *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1163.

tout à fait anhydre avec 1/5 de leur poids de nitroalizarine desséchée. Quand la réaction est achevée, on verse le produit dans de l'eau alcaline, on y ajoute de la poudre de zinc et on chauffe. La solution se produit, on filtre et on précipite le bleu d'alizarine en faisant passer un courant d'air dans la liqueur filtrée.

D'après M. Græbe (1), la température de 200°, dans la préparation du bleu d'alizarine, est beaucoup trop élevée pour obtenir un bon rendement, la matière colorante formée se trouvant détruite quand on chauffe aussi fortement. Le bleu se forme déjà à 100° environ. La température la plus favorable dépend du reste de la quantité des corps mis en présence et de la concentration du mélange.

Comme l'alizarine, le bleu d'alizarine se trouve dans le commerce sous forme d'une pâte d'un violet brunâtre, d'une teneur de 10 0/0

Cristallisé dans la benzine, il se présente sous forme d'aiguilles d'un violet brun foncé à éclat métallique ; il fond à 270° et se sublime en aiguilles, qui, suivant leur grosseur, paraissent brunes ou bleu foncé. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et la benzine, soluble dans l'acide acétique cristallisable. Ses solutions sont rouges. L'acide sulfurique concentré le dissout également en rouge ; en ajoutant de l'eau, on précipite le sulfate du bleu sous forme de fines aiguilles rouges. Il est soluble dans les alcalis en bleu, si la matière colorante est en excès, et en vert dans le cas contraire. Avec l'ammoniaque, il donne des liqueurs bleu de ciel, en présence d'un excès de matière colorante ou d'ammoniaque. Les alcalis et l'ammoniaque donnent seuls des sels solubles, et encore le sont-ils peu.

Les laques de baryum, de calcium, de fer et de strontium sont bleu-verdâtre, celles d'alumine bleu-violacé, de chrome violet-bleu, d'étain violet-rouge. Les étoffes mordançées avec ces métaux prennent les mêmes nuances.

(1) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 483.

D'après M. Dolfus, l'oxyde de nickel, fixé sur tissus, se teint en un bleu plus pur que tous les autres mordants.

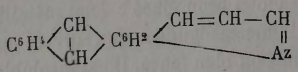
Les solutions bouillantes d'alun ou de sulfate d'alumine, ne dissolvent pas de traces d'alizarine bleue, propriété caractéristique qui la distingue de l'alizarine, de la purpurine et de leurs isomères. Enfin, ses solutions alcalines peuvent être réduites, à la façon de l'indigo, en donnant une cuve rose qui se recouvre d'une fleurée bleu-verdâtre.

D'après M. Grœbe (1), la formule du bleu d'alizarine est $C^{17}H^{9}AzO^{4}$.

Sa formation au moyen de la nitroalizarine et de la glycérine, peut s'exprimer de la façon suivante :

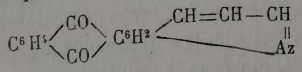
$$C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{4}+C^{3}H^{8}O^{3}=C^{17}H^{9}AzO^{4}+3H^{2}O+2O.$$

Chauffé avec de la poudre de zinc, il se transforme en une base $C^{17}H^{11}Az$ qui, d'après ce savant, est la quinoline de l'anthracène ou anthraquinoline, à laquelle il attribue la formule :

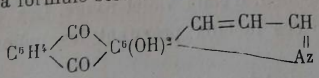


et qui est, sinon l'hydrocarbure, du moins le composé non oxygéné d'où dérive la nouvelle matière colorante, comme l'alizarine dérive de l'anthracène.

Cette anthraquinoline traitée, en effet, par les agents oxydants, se transforme en une quinone, qui est à l'anthraquinoline ce que l'anthraquinone est à l'anthracène. La formule de cette quinone sera donc :



enfin le bleu d'alizarine sera le dérivé dihydroxylé de cette quinone, exactement comme l'alizarine dérive de l'anthraquinone et sa formule sera :



(1) *Loc. cit.*

TEINTURE EN BLEU D'ALIZARINE.— Le bleu d'alizarine avait, dans le principe, attiré l'attention des teinturiers pour remplacer l'indigo. Mais son prix encore assez élevé et quelques difficultés que présente son emploi, et que la pratique ne tardera pas à vaincre, ont, jusqu'à présent, entravé son application industrielle.

D'après M. Gustave Delory (1), le meilleur fixateur de ce bleu qui, en teinture, donne les nuances les plus solides, les plus vives et les plus éclatantes, est le chrome. Cependant, d'après le même auteur, pour obtenir des bleus très foncés, il serait indispensable de faire intervenir préalablement un mordant de fer. En mordançant, par exemple, en nitrosulfate de fer ou acétate ferreux à 3° B et, après fixage et lavage, en acétronitrate de chrome à 4° B, on obtiendrait des nuances pouvant être comparées aux bleus d'indigo les plus foncés.

D'après MM. Witz, Glanzmann, Rhem et Lamy (2), l'emploi d'un mélange de fer et de chrome ne serait pas indispensable, l'acétate ferreux seul pouvant donner des nuances aussi intenses ; mais, pour obtenir des tons cuivrés, l'association des deux mordants serait peut-être préférable, ils proposent à cet effet le mordant de M. Lamy dont nous avons indiqué précédemment la composition.

Le coton ainsi mordançé, donne en effet des bleus foncés imitant le bleu d'indigo, cependant, avec le mordant de nitrate chromate chromique de M. Gros-Renaud, on obtient des nuances plus vives et plus pures. Mais que l'on fasse usage de l'un ou l'autre de ces mordants, il en résulte toujours une difficulté très grande à surmonter, résultant de leur mode de fixage. L'aération seule donne de bons résultats, mais, l'on sait que, par cette méthode, la fixation de l'oxyde de chrome sur la fibre, lorsqu'on opère avec des cotons en écheveaux, est très inégale. Aussi le seul moyen

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1879.
(2) *Société industrielle de Rouen*, 1879.

qui paraît donner des résultats passables, consiste à additionner le mordant d'un dixième environ de son volume de glycérine. Dans ces conditions, le coton ne sèche pas ; après deux jours d'exposition à l'air, on le passe dans un bain faible de silicate de soude et il est alors prêt à recevoir la teinture.

Quelque soit le procédé de mordançage employé, la teinture s'effectue comme celle de l'alizarine, mais le bleu étant peu soluble, il faut rendre le bain alcalin. MM. Kœchlin et Prud'homme proposent à cet effet le savon ou l'acide sulfoléïque ou sulforicinique avec un faible excès d'ammoniaque, dans la proportion de 1 p. d'alizarine bleue à 10 0/0 et 1 à 2 p. d'acide gras. M. Gustave Delory conseille, pour arriver au même but, un mélange poids égaux de savon et de lessive de soude à 10° B, en proportions telles, qu'à 60°, la nuance du bain soit d'un bleu légèrement violacé. Enfin, MM. Witz, Glanzmann, Rhem et Lamy proposent de monter le bain de teinture dans les conditions suivantes :

Eau pure.	7 litres.
Savon	2gr. 25
Bleu d'anthracène. . .	4 50

ou

Eau	7 litres.
Soude à 10° B.	2gr. 25
Savon	2 25
Bleu d'anthracène. . .	4 50

Il suffit du reste, pour que la teinture se fasse facilement, que le bain soit alcalin, et une addition de soude est préférable à l'emploi du savon seul.

La présence des sels de chaux dans le bain de teinture est toujours désavantageuse par suite de la formation, avec la matière colorante, d'une laque insoluble ; aussi devrat-on employer, à défaut d'eau pure, des eaux bien corrigées, ce qui du reste se produit nécessairement par l'addition, en proportion convenable, de lessive de soude.

Le bleu d'anthracène, en solution alcaline, commence à

teindre vers 60°. D'après M. Delory, on doit entrer le coton à cette température et monter en 45 minutes à l'ébullition. Cette dernière température, quoique faisant perdre un peu de vivacité à la nuance, est nécessaire pour bien fixer la matière colorante. MM. Witz, Glanzmann, Rhem et Lamy proposent, pour éviter cette longue ébullition, de passer le coton, après teinture, en bain gras et de vaporiser.

Au sortir du bain le bleu obtenu avec les mordants de chrome est violacé, mais, par un bain de savon, il prend une nuance bleu-pur.

Le bleu d'anthracène paraît résister beaucoup mieux que l'indigo aux agents atmosphériques. Les acides concentrés le font virer au violet rougeâtre et les alcalis au bleu verdâtre, mais un simple lavage à l'eau ramène la nuance primitive, sans dégradation.

Les hypochlorites le décolorent lentement, et, si l'on fait intervenir un acide minéral, la décoloration est aussi rapide que pour les bleus d'indigo.

L'alizarine bleue peut encore servir à teindre à la manière de l'indigo, par suite de sa facile réduction en solution alcaline. Ce fait a été signalé pour la première fois par M. Prud'homme. D'après M. Brunck (1), cette réduction peut être effectuée avec la poudre de zinc, l'hydrosulfite de sodium ou la glucose. On obtient une cuve jaune-brun qui laisse déposer, au contact de l'air, le bleu régénéré. D'après M. Delory, les résultats obtenus par ce genre de teinture, seraient loin d'être aussi bons que ceux fournis par la méthode de teinture sur mordant.

On trouve aujourd'hui dans le commerce un bleu, soluble à l'eau, obtenu par la réduction de l'alizarine bleue ordinaire par le bisulfite de soude (2).

D'après le brevet de la Badische Aniline et Soda fabrique, on obtient ce bleu soluble, en mélangeant de l'alizarine

(1) *Bull. de la Société chimique*, 1878, p. 422.
(2) *Société industrielle de Rouen*. S. Mattauch, 1882, p. 73.

bleue en pâte, contenant 10 à 12 0/0 de matière colorante pure, avec du bisulfite de soude à 25-30° B, et abandonnant ce mélange à lui-même pendant quinze jours. On filtre et on sépare ensuite la nouvelle matière colorante du liquide, en évaporant à basse température et en la précipitant par le sel marin. Le bleu d'alizarine non converti qui reste sur le filtre sert à une seconde opération. La dissolution aqueuse de ce bleu est d'un rouge-brun ; on peut en régénérer le bleu d'alizarine primitif insoluble en y ajoutant un acide fort et chauffant légèrement. Ce bleu est désigné dans le commerce sous le nom de *bleu d'alizarine S*. Cette nouvelle matière colorante qui, en impression, pourra rendre de très grands services, ne paraît pas applicable à la teinture du coton. Pour teindre, il faut faire un mélange d'une solution de bleu soluble et d'acétate ou d'acétonitrate de chrome, y passer le coton, tordre et vaporiser. La couleur se développe très bien, mais, au lavage, une forte proportion de la matière colorante se sépare de la fibre et se trouve entraînée par l'eau. M. Blondel (1) a proposé, d'une façon très ingénieuse, de remplacer l'acétate ou l'acétonitrate de chrome par du bichromate de potasse, dans la proportion de 6 grammes de ce sel pour 120 grammes de bleu soluble dissous dans un litre d'eau. Sous l'influence de l'acide sulfureux dégagé par le bisulfite, le bichromate de potasse est réduit et il se forme de l'oxyde de chrome qui reste uni avec le bleu. Mais ce procédé présente toujours les mêmes inconvénients, résultant, au lavage, d'une perte notable de matière colorante rendue insoluble en dehors de la fibre.

(1) *Société industrielle de Rouen*. Blondel, 1882, p. 76.

CHAPITRE VII

MATIÈRES COLORANTES

DÉRIVÉES DE LA ROSANILINE

Aniline et toluidines.

Aniline ou phénylamine C^6H^5-(AzH^2). — L'aniline a été découverte en 1826, dans les produits de la distillation sèche de l'indigo, par Unverdorben qui lui avait donné le nom de *krystalline* pour rappeler sa propriété de former avec les acides des sels bien cristallisés.

En 1837, Runge en constata la présence dans les produits de la distillation sèche de la houille, puis M. Zinin, en 1842, reconnut sa formation dans la réduction de la nitrobenzine en solution alcoolique par le sulfhydrate d'ammoniaque ; il crut d'abord avoir découvert une base nouvelle, mais son identité avec l'aniline ne tarda pas à être établie par M. Fritzsche.

Plus tard, M. Béchamp démontra que cette réduction pouvait être effectuée plus commodément par l'emploi d'acétate ferreux ou l'action d'un mélange d'acide acétique et de fer, résultat auquel M. Hofmann était arrivé précédemment en faisant usage d'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique.

Dans le principe, surtout en Angleterre, on avait cherché à retirer directement l'aniline, soit du goudron de houille, soit des huiles provenant de sa distillation. Mais les rendements étaient tellement faibles que cette méthode dut bientôt être abandonnée, on eut alors recours au procédé de M. Béchamp, c'est-à-dire la réduction de la nitrobenzine, et

c'est la méthode encore universellement adoptée aujourd'hui.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la nitrobenzine est réduite et transformée en aniline en vertu de l'équation suivante :

$$C^6H^5(AzO^2)+6H=C^6H^5(AzH^2)+2H^2O.$$

L'aniline pure est un liquide incolore, huileux, d'une saveur brûlante. Elle bout à 182°. Sa densité à + 17,6 = 1,024. A l'air, elle se colore rapidement en brun. Elle est très peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que 3 0/0 à la température ordinaire. Sa solution aqueuse présente une réaction légèrement alcaline. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures, le sulfure de carbone, l'esprit de bois, les huiles grasses. Appliquée sur la peau à l'état liquide, ou respirée à l'état de vapeur, elle agit très vivement sur l'organisme; son action se porte surtout sur le système nerveux et peut donner lieu à des accidents graves. Elle se combine directement et très facilement avec les acides pour former des sels cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool. Ces sels sont généralement incolores, mais à l'air, surtout quand ils sont humides, ils se colorent assez rapidement en rouge.

Toluidines. — On connaît trois toluidines dérivant par réduction de trois nitrotoluènes isomériques. Leur isomérie provenant de la position du groupe AzH^2 par rapport au groupe CH^3, on les désigne par les préfixes *ortho*, *méta*, *para*.

Orthotoluidine $C^6H^4 < {(CH^3)_1 \atop (AzH^2)_2}$. — Elle a été découverte en 1868 par M. Rosenstiehl. C'est un liquide incolore, d'aspect huileux. Elle bout à 198°. Sa densité à + 20° = 1,003. Elle est très peu soluble dans l'eau, 1,6 0/0. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. A l'air, elle se colore en brun. Elle forme avec les acides des sels cristallisables, en général moins solubles que les sels correspondants d'aniline et

plus solubles que ceux de paratoluidine et qui, exposés à l'air, se colorent assez rapidement en rouge violacé.

Métatoluidine $C^6H^4 < \begin{matrix}(CH^3)_1 \\ (AzH^2)_3\end{matrix}$. — Elle a été découverte en 1870 par MM. Beilstein et Kuhlberg. C'est un liquide incolore, bouillant à 197°. Sa densité à + 25° = 0,988. Elle est à peu près insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

Paratoluidine $C^6H^4 < \begin{matrix}(CH^3)_1 \\ (AzH^2)_4\end{matrix}$. — C'est la plus anciennement connue. Elle a été découverte, en 1845, par MM. Muspratf et Hofmann. Elle est solide et se présente sous forme de cristaux incolores fusibles à 45°, qui, à l'air, se colorent en jaune, puis en brun. Elle bout à 200°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles. Elle forme avec les acides des sels incolores qui, lorsqu'ils sont purs, ne se colorent que très lentement à l'air.

Anilines et toluidines commerciales. — Dans le principe de la fabrication des couleurs dites d'aniline, le rôle de la toluidine était resté à peu près méconnu. Les anilines livrées au commerce étaient des mélanges, en proportions variables, de ces deux alcaloïdes et les portions riches en toluidine étaient vendues sous la dénomination d'anilines lourdes.

Tout le monde savait cependant que les benzines commerciales, étant des produits très complexes, devaient nécessairement donner naissance à des anilines de composition très variable. Mais c'est à M. Coupier (1) que revient l'honneur d'avoir résolu industriellement le problème de la fabrication des anilines et toluidines pures par l'emploi de benzine et toluène pur, qu'il était arrivé à préparer à l'aide d'un appareil à rectifier analogue à celui employé pour la distillation des alcools.

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 25 avril 1866.

Dans tous les cas, quelle que soit la composition du benzol employé, le traitement à lui faire subir, pour sa transformation en aniline, est toujours le même.

Le procédé, universellement employé aujourd'hui, consiste à faire couler lentement un mélange de 2 p. d'acide nitrique et 1 p. d'acide sulfurique sur le benzol préalablement introduit dans un cylindre en fonte que l'on peut refroidir à volonté par un courant d'eau. L'opération terminée, on soutire le produit à l'aide d'un robinet placé à la base de l'appareil. L'acide qui s'écoule d'abord est utilisé pour la préparation de l'acide nitrique et la nitrobenzine est envoyée dans un appareil distillatoire, où on la soumet à l'action d'un courant de vapeur. Le produit distillé, qui est un mélange de benzine et de toluène, est conservé pour l'opération suivante, tandis que la nitrobenzine, restant dans l'alambic, est alors soumise, dans des bassins, à un lavage au moyen d'un courant d'eau continu.

Pour transformer la nitrobenzine en aniline, on la réduit, suivant la méthode indiquée par M. Béchamp, par le fer et l'acide acétique que l'on a remplacé, dans ces derniers temps, par l'acide chlorhydrique.

L'appareil dont on fait usage se compose d'un cylindre en fonte muni d'un couvercle à travers lequel passe un tube, communiquant avec un serpentin, ainsi que l'axe d'un agitateur que l'on peut faire mouvoir mécaniquement. Dans certaines usines, on introduit d'abord dans le cylindre le mélange de nitrobenzine et de limaille de fonte et on y fait tomber, peu à peu, l'acide acétique ou chlorhydrique ; dans d'autres, au contraire, c'est la limaille de fonte que l'on fait arriver peu à peu sur le mélange de nitrobenzine et d'acide. La réduction de la nitrobenzine étant très vive, donne lieu à une assez forte élévation de température et il se dégage de l'eau et de la nitrobenzine que l'on fait retomber dans la chaudière à l'aide d'un cohobateur. L'opération terminée, on distillait autrefois l'aniline produite dans un courant de vapeur, d'après la méthode de M. Nicholson. Mais aujour-

d'hui, pour éviter les pertes qu'occasionne cette distillation, par suite de la solubilité d'une partie de l'aniline dans la grande quantité d'eau employée, on sature le produit par de la chaux ou de la soude ; l'aniline, mise en liberté, est décantée et le résidu est distillé à feu nu ou soumis à l'action des filtres-presses. L'aniline ainsi obtenue, après rectification, peut être livrée au commerce.

La toluidine s'obtient par une méthode analogue à celle employée pour la fabrication de l'aniline, c'est-à-dire par la réduction du nitrotoluène à l'aide d'un mélange de fer et d'acide chlorhydrique. M. Coupier, en faisant usage de nitrotoluène obtenu avec du toluène pur, a pu ainsi préparer de la toluidine dans un état de pureté complète et constater que cet alcaloïde était privé de la propriété de cristalliser ; ce même fait fut également signalé par M. Graefinghoff qui admit l'existence de deux toluidines isomériques, mais c'est M. Rosenstiehl qui démontra que la toluidine ordinaire était un mélange de toluidine solide ou paratoluidine et de speudo ou orthotoluidine liquide. Quant à la métatoluidine, elle n'existe qu'en quantité très minime dans les toluidines commerciales.

Aujourd'hui on trouve dans le commerce ces deux toluidines, séparées l'une de l'autre pour les besoins de l'industrie.

Deux procédés sont employés pour arriver à ce résultat.

L'un, indiqué par MM. de Laire et Vogt, consiste à saturer, en partie seulement, la toluidine brute par de l'acide sulfurique et à soumettre le tout à la distillation dans un courant de vapeur. L'orthotoluidine, moins énergique dans ses affinités, passe à la distillation, tandis que le résidu est constitué par du sulfate de toluidine solide, dont on peut extraire la base par l'action d'un alcali.

L'autre procédé, indiqué par M. Bindschedler de Bâle, est le suivant : Dans 35 litres d'eau bouillante, on dissout 2500 gr. d'acide oxalique, on y ajoute 6 litres d'acide chlorhydrique et on verse lentement dans ce mélange 10 kil. de

toluidine commerciale. On fait bouillir, on laisse refroidir à 60° et on filtre sur un filtre en laine, pour séparer le dépôt cristallin qu'on exprime rapidement. En le décomposant par de la soude et distillant, on obtient de la toluidine cristallisée fondant à 45°. A la liqueur filtrée, on ajoute encore 2 kilog. d'acide oxalique, ce qui augmente la quantité du nouveau dépôt cristallin qui est alors formé d'un mélange d'oxalate des deux toluidines. Quant aux eaux-mères de cette dernière cristallisation, après s'être assuré qu'elles ne précipitent plus par l'acide oxalique, on les décompose par de la soude et on distille. On obtient ainsi de l'orthotoluidine suffisamment pure pour tous les usages industriels.

La fabrication des deux toluidines peut donc s'effectuer, comme on vient de le voir, avec la même toluidine brute commerciale ; cependant, suivant que l'on veut préparer l'une ou l'autre de ces deux toluidines, il est préférable de faire usage de produits plus ou moins riches en l'un ou l'autre de ces deux alcaloïdes, c'est-à-dire résultant d'un nitrotoluène plus ou moins riche en para ou orthonitrotoluène, suivant le mode employé pour la nitration du toluène. Ainsi, en employant un mélange d'acide nitrique et sulfurique, on obtiendra un nitrotoluène riche en nitrotoluène liquide et par suite propre à la fabrication de l'orthotoluidine, tandis qu'au contraire, par l'emploi d'acide nitrique fumant, bien débarrassé de vapeurs nitreuses, on obtiendra surtout du nitrotoluène solide qui, par réduction, donnera un mélange plus riche en paratoluidine.

Il existe dans le commerce plusieurs variétés d'anilines et de toluidines, de composition différente (1) :

1° De l'*aniline pure*, qui passe toute entière à la distillation dans un intervalle de 1°,5 à 2° et qui possède à 15° une densité de 1.0245, elle ne contient environ que 1 0/0 de toluidine. Elle sert à la préparation du bleu, de la méthylani-

(1) *Supplément du dictionnaire de M. Wurtz*, page 151 (article de MM. A. Kopp et Ch. Girard):

line, de la diphénylamine, du noir d'aniline en teinture et en impression,

2° L'*aniline pour rouge* qui est un mélange d'aniline et des deux toluidines avec très peu de xylidine. Elle distille de 190° à 200° et possède une densité de 1,001 à 1,006. Elle renferme 10-20 0/0 d'aniline, 25-40 0/0 de paratoluidine et 30-40 0/0 d'orthotoluidine, c'est-à-dire les proportions des matières premières nécessaires à la production du rouge, L'aniline pour rouge s'obtient, ou bien par le mélange de l'aniline pure avec des toluidines pures, ou bien par la transformation d'un benzol 50 0/0 en dérivés nitrés et amidés.

3° L'*aniline pour safranine* contient une proportion plus grande d'aniline que l'aniline pour rouge. Elle renferme 35 0/0 d'aniline, possède une densité de 1,016 et distille de 185° à 190°. Elle offre une composition assez analogue à celle des échappées de la fabrication de la fuchsine dont elle provient très souvent.

4° *La toluidine ordinaire* qui est un mélange des deux toluidines ortho et para. Elle distille entre des limites de 3 à 3,5 degrés et possède une densité de 1,00.

5° *La toluidine liquide* ou orthotoluidine.

6° *La toluidine solide* ou paratoluidine.

Essai des anilines. — Les anilines, quelle que soit leur composition, doivent présenter un point d'ébullition compris entre 188 et 200 degrés et une densité pouvant varier de 1,001 à 1,020. Elles doivent être complètement solubles dans les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus. Par un traitement à la soude caustique, leur point d'ébullition ne doit pas être modifié.

Il n'existe pas de procédé permettant de déterminer les quantités exactes de phénylamine et de toluidines existant dans une aniline du commerce. Comme les proportions relatives de ces différentes bases présentent une très grande importance au point de vue de la fabrication des couleurs, on est presque toujours obligé d'avoir recours à la préparation des matières colorantes elles-mêmes pour en apprécier la valeur.

D'après M. Brimmeyr (1), on peut cependant, par la méthode suivante, déterminer la proportion de toluidine contenue dans une aniline commerciale ayant un point d'ébullition compris entre 185° et 205°. On en prend un poids connu qu'on traite par 1/2 p. d'acide oxalique dissous dans 4 p. d'eau. On fait bouillir ; quand tout est dissous, on laisse refroidir la liqueur jusqu'à 80° en l'agitant continuellement. La majeure partie de l'oxalate de toluidine peu soluble se dépose, on décante vivement et on jette le précipité sur une toile afin de l'exprimer rapidement. On décompose cet oxalate par de l'eau ammoniacale bouillante à laquelle on ajoute autant d'alcool qu'il en faut pour maintenir la solution limpide, et, par le refroidissement, la toluidine cristallise.

M. Reimann a fait connaître une autre méthode d'analyse des anilines commerciales basée sur les faits suivants : 1° que le sulfate de phénylamine est insoluble dans l'éther et que le sulfate de toluidine y est soluble ; 2° que l'oxalate de toluidine est insoluble dans l'éther, tandis que les sulfates de phénylamine, de cumidine et de cymidine s'y dissolvent.

Il a pu ainsi constater que les anilines légères du commerce sont formées en moyenne de 90 0/0 de phénylamine, 5 0/0 de toluidine et 5 0/0 d'eau ; que les anilines lourdes contiennent 70 0/0 de toluidine et 30 0/0 de ses homologues supérieurs, cumidine, cymidine, etc., sans aucune trace de phénylamine. En prenant pour base la composition de ces anilines, il a pu préparer divers mélanges et étudier leur point d'ébullition et leur rendement à diverses températures, ce qui lui a permis de construire le tableau suivant dans les colonnes verticales duquel sont inscrites les quantités pour cent de matière passant à la distillation dans des intervalles de température de 5 en 5 degrés. Dans la première colonne horizontale se trouvent les proportions relatives correspondantes d'aniline légère et d'aniline lourde qui répondent

(1) *Dingler's polytechn. journ.*, t. CLXXVI, p. 46.

assez bien aux résultats que peuvent fournir toutes les anilines commerciales.

Points d'ébullition des principaux mélanges commerciaux d'aniline et de toluidine.

Température	100 A 0 T (1)	90 A 10 T	85 A 15 T	80 A 20 T	75 A 25 T	62.5 A 37.5 T	60 A 40 T	50 A 50 T	37.5 A 62.5 T	25 A 75 T	0 A 100 T
180°	2.5	7.0	2.5	5.5	3.5	4.0	»	4.0	2.0	3.0	»
	6.0	»	»	»	3.5	3.0	»	3.0	2.0	2.5	»
185	54.0	50.0	29.5	22.0	5.5	2.5	7.0	4.5	»	2.5	»
	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2.0
190	34.0	34.0	56.5	55.5	55.5	41.0	37.0	7.5	5.5	4.5	1.5
195	»	5.0	7.5	8.5	15.0	25.0	33.0	42.0	40.0	17.0	8.0
200	»	»	»	»	9.0	8.5	»	19.0	28.5	36.0	18.0
205	»	»	»	»	4.5	5.0	16.0	10.0	11.0	16.0	39.0
210	»	»	»	»	»	4.5	»	3.5	7.5	8.0	19.0
215	»	»	»	»	»	»	»	»	»	4.5	7.0
Reste...	3.5	4.0	4.0	8.5	3.5	6.5	7.0	6.5	3.5	5.0	5.5
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[1] La lettre A se rapporte aux anilines légères et la lettre T aux anilines lourdes.

Pour essayer une aniline, on en prend 100cc que l'on introduit dans un petit ballon à distiller, muni d'un thermomètre, et auquel est adapté un réfrigérant. On distille et on recueille les produits dans une éprouvette graduée, de façon à pouvoir noter les quantités de bases passant à la distillation entre chacune des limites de température indiquées dans le tableau précédent. Il est alors très facile d'en déduire la composition du mélange.

Lorsqu'on veut apprécier qualitativement la présence de

la toluidine et de la speudotoluidine dans l'aniline, on peut opérer de la façon suivante (1).

Pour rechercher la paratoluidine dans l'aniline, on ajoute, à 1 gramme de celle-ci, 2 ou 3cc d'acide sulfurique bihydraté complètement exempt d'acide azotique, ce qui ne produit aucune coloration, mais si l'on ajoute ensuite une parcelle d'azotate de potassium, il se développe alors une belle coloration bleue qui passe au violet, puis enfin au rouge-sang.

Pour la recherche de l'orthotoluidine, on prend 1 gramme d'aniline à essayer qu'on dissout dans 10 grammes d'éther, on ajoute ensuite 10 grammes d'eau, on agite fortement le mélange et l'on y verse, goutte à goutte, une solution de chlorure de chaux jusqu'à ce que l'intensité de la coloration bleue ou violacée n'augmente plus. On enlève alors la couche éthérée avec une pipette et on l'agite dans un tube avec de l'acide acétique étendu ; d'eau on voit se développer aussitôt une magnifique coloration violette, due à la présence de l'orthotoluidine.

Enfin MM. Monnet et Reverdin opèrent le dosage des toluidines, dans l'aniline pour rouge, en se basant sur la différence de solubilité des picrates d'ortho et de paratoluidine dans l'alcool. On prend d'abord le point d'ébullition du mélange à essayer et on trouve dans une table dressée d'après des essais préalables, faits sur des mélanges déterminés, la proportion d'aniline et celle des deux toluidines. Pour doser l'orthotoluidine, on fait alors bouillir, au cohobateur, 10 gr. du mélange à essayer avec 200 grammes d'alcool et 23 grammes d'acide picrique ; lorsque tout s'est dissous, on laisse refroidir, il se forme un précipité de picrate d'orthotoluidine ; on filtre, on lave le précipité avec 50 grammes d'alcool, on sèche et on pèse. On procède de même avec une quantité égale d'un mélange d'aniline et des deux

(1) *Dictionnaire des falsifications*, par Baudrimont, 6me édition, p. 143.

toluidines en proportions connues et une règle de trois donne la proportion d'orthotoluidine.

Rosaniline.

La rosaniline, dont nous indiquerons plus loin le mode de formation et la constitution, est aujourd'hui préparée industriellement, à l'état de liberté, pour les besoins de la fabrication de diverses matières colorantes. A une solution aqueuse et chaude de fuchsine, on ajoute un léger excès de soude. La rosaniline, peu soluble dans les liqueurs alcalines, se dépose par le refroidissement en cristaux qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation dans l'eau ou l'alcool étendu.

A l'état de pureté, elle est incolore, mais, au contact de l'air, elle prend assez rapidement une teinte rouge. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Sous l'influence des agents réducteurs, elle donne naissance à une base anhydre, la leucaniline.

La rosaniline forme, avec les acides, des sels facilement cristallisables de couleur verte, à reflets métalliques et dont la nuance, d'après M. Chevreul, est complémentaire de celle qu'ils donnent en teinture. Leurs solutions sont colorées en rouge-cramoisi ; le plus important de ces sels est la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline.

Fuchsine.

Le rouge d'aniline paraît avoir été obtenu, pour la première fois, par M. Hofmann en 1858, en traitant l'aniline, en tube scellé, par le bichlorure de carbone. Mais, si M. Hofmann est le premier qui ait obtenu cette matière colorante, c'est à M. Verguin, chimiste de la maison Raffart de Lyon, que revient le mérite d'en avoir rendu la fabrication industrielle.

En 1859, il céda son procédé à MM. Franc et Renard qui le firent breveter le 8 avril de la même année et donnèrent au rouge ainsi obtenu le nom de fuchsine, à cause de sa ressemblance avec la couleur de la fleur de fuchsia. La fuchsine était alors obtenue en faisant bouillir l'aniline avec du bichlorure d'étain anhydre.

Depuis cette époque, les brevets pour la fabrication de cette belle matière colorante se succédèrent rapidement; le nitrate mercurique, le chlorure de chaux, le permanganate de potassium, le péroxyde de plomb, le nitrate de plomb, le perchlorure d'antimoine, l'acide nitrique, etc., furent successivement proposés pour déterminer l'oxydation de l'aniline. Mais, dès l'année 1861, on ne fit plus usage que d'acide arsénique. L'emploi de cet agent oxydant fut breveté pour la première fois par Gerber-Keller, le 17 décembre 1859, en Angleterre, et fut mis en pratique, bientôt après, par MM. Medlock et Nicholson, puis fut breveté en France le 1er mai 1860 par MM. Girard et de Laire et acheté à ces derniers par MM. Franc et Renard.

C'est encore ce procédé qui, dans son application a reçu d'assez nombreux perfectionnements, est encore le plus employé aujourd'hui.

Dans de grandes chaudières chauffées sur voûte, on introduit 1000 kilog. d'aniline commerciale et 1500 kilog. d'acide arsénique renfermant 75 0/0 d'acide. On chauffe de manière à maintenir la température pendant sept ou huit heures à 190° ou 200°, en même temps que l'on fait manœuvrer un agitateur disposé à l'intérieur de l'appareil. Pendant l'opération, une certaine quantité d'aniline distille ; on la recueille et on la réserve en général pour la fabrication de la safranine. Lorsque la moitié environ de l'aniline employée est distillée, on retire le feu et on laisse la réaction s'achever d'elle-même. On introduit alors, peu à peu, de l'eau bouillante dans la chaudière de manière à liquéfier la masse, puis, par une pression de vapeur, on l'envoie dans de grandes chaudières closes, munies d'agitateurs, dans les-

quelles la dissolution du rouge doit s'opérer sous pression. Pour une cuite de rouge brut on emploie environ 4000 litres d'eau, dont on élève la température à 140°. En ouvrant un robinet, on envoie ensuite la liqueur dans un filtre-presse où elle abandonne une certaine quantité de matières goudronneuses mélangées de violaniline et de mauvaniline et de là elle arrive dans des barques où, sa température tombant à 60 ou 70°, elle laisse déposer presque toute la mauvaniline qu'elle renferme. La liqueur, contenant de l'arséniate et de l'arsénite de rosaniline, est alors transvasée dans des bassins et additionnée de sel marin.

Il se forme des arséniates et arsénites de sodium et du chlorhydrate de rosaniline, insoluble dans l'eau salée, qui se dépose. Ce sel est ensuite purifié par des cristallisations dans l'eau bouillante.

Les eaux-mères, dont le chlorhydrate de rosaniline s'est déposé, sont utilisées pour la fabrication de la *fuchsine jaune* ou *grenat d'aniline*. Pour cela, on les sature par du carbonate de sodium, il se dépose un précipité, formé d'un mélange de chrysaniline et de rosaniline, qu'on redissout dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. En ajoutant du sel marin, la matière colorante se précipite et peut être livrée dans cet état au commerce. Comme elle renferme une certaine proportion de chrysaniline, qui est une matière colorante jaune, elle donne en teinture des nuances plus rouges que la fuchsine.

La chrysaniline pure peut être extraite de ce mélange en le mettant en contact avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la rosaniline passe à l'état de leucaniline soluble ; le résidu, constitué par du chlorhydrate de chrysaniline, est alors repris par l'alcool, on filtre et précipite la base par un alcali ; d'après M. Hofmann, sa formule serait $C^{20}H^{17}Az^{3}$.

Quand aux résidus insolubles restés sur les filtres-presses, dans la fabrication de la fuchsine, qu'on rejetait autrefois en quantités considérables, on les exploite aujourd'hui pour

en retirer diverses couleurs, telles que la *grenadine*, qui en teinture donne des nuances grenat, la *géorgine* qui fournit des nuances orange, le *brun de Vienne*. Enfin MM. Girard et de Laire, en soumettant ces résidus à l'action de la lessive de soude, en ont isolé trois bases : la violaniline, la mauvaniline et la chrysotoluidine, qu'ils séparent ensuite par des traitements convenables à l'acide chlorhydrique.

De nombreux efforts ont été tentés pour remplacer, dans la fabrication de la fuchsine, l'acide arsénique par d'autres corps oxydants dépourvus de propriétés toxiques. Gerber-Keller, en 1859, proposa la nitrate mercurique ; M. Lauth, en 1860, obtint une matière colorante rouge en chauffant un mélange d'aniline, de nitrobenzine et de chlorure stanneux. En 1861, MM. Laurent et Casthelaz prirent un brevet pour préparer un rouge par l'action du fer sur la nitrobenzine en présence d'acide chlorhydrique ; mais ce n'est qu'en 1866, que M. Coupier parvint à appliquer industriellement dans son usine cette réaction pour la fabrication de la rosaniline. Son procédé consiste à chauffer 5 heures, à 180°, dans une chaudière en fonte émaillée, un mélange d'aniline commerciale, de nitrobenzine et d'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu de la tournure de fer, ou bien encore à faire réagir, à la même température, sur un mélange de nitrobenzine et d'aniline commerciale, ou d'aniline pure et de nitrotoluène pur, du perchlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique. L'opération terminée, on enlève, à l'aide d'un courant de vapeur, l'excès d'aniline et de nitrobenzine non décomposée, on vide la chaudière par un tuyau de vidange, on reprend la masse par l'eau et on précipite la matière colorante par le sel marin.

Le procédé Coupier a été appliqué dans plusieurs usines à la fabrication de la fuchsine sans arsenic, mais certaines difficultés pratiques qu'offre cette nouvelle méthode l'ont empêchée de se généraliser et c'est le procédé à l'acide arsénique qui, malgré ses inconvénients, est encore aujourd'hui le plus généralement suivi.

Divers autres procédés ont encore été proposés pour la préparation du rouge d'aniline sans arsenic.

M Nicholson, en Angleterre, fait réagir à 180 où 200° un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique sur de l'aniline en excès.

MM. Schmidt et Daldensperger proposent de remplacer, dans le procédé Coupier, le perchlorure de fer par le chlorure de vanadium (1).

Enfin, MM. A. Herran et A. Chaudé (2) ont fait connaître un procédé de fabrication d'une matière colorante rouge, basé sur la réaction de la nitrobenzine, à haute température, sur un mélange d'aniline et de chlorure double d'aluminium et de magnésium, ou de fer et de manganèse, ou de tout autre chlorure double de composition analogue.

Pour préparer, par cette méthode, une matière colorante rouge, on fait agir, sur un mélange de 2 parties de toluidine, 1 partie à 1 partie 1/2 d'un chlorure double, à une température voisine du point d'ébullition de la toluidine ; on chauffe à 180 degrés, en ajoutant 1 partie 1/4 de nitrobenzine ou 1 partie 1/2 de nitrotoluène jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse ; en se solidifiant, par le refroidissement, elle devient friable et prend un éclat d'or. Quand on la traite par l'eau bouillante, le rouge, qui a pris naissance, forme une solution, d'où il peut être séparé à l'état cristallin. Il se forme en même temps une matière colorante grise qu'on peut rendre soluble dans l'eau par un traitement à l'acide sulfurique.

On ne sait rien de précis sur la nature de cette réaction, mais elle paraît présenter de grandes analogies avec celle qui donne naissance à la fuchsine par le procédé Coupier.

DERIVÉS SULFOCONJUGUÉS DE LA ROSANILINE (3). — Le traitement par l'acide sulfurique, depuis longtemps usité

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 12 mars 1879.

(2) Brevet allemand du 21 décembre 1878. — *Moniteur scientifique*, 1881, p. 755.

(3) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 748.

pour rendre solubles dans l'eau les matières colorantes insolubles, a reçu, dans ces dernières années, une importante application pour la préparation des sulfacides de la rosaniline et d'autres matières colorantes de la même famille. Les couleurs ainsi obtenues ont la propriété de ne pas virer par les acides, ce qui a permis d'étendre le champ de leurs applications.

Pour préparer les dérivés sulfoconjugués de la rosaniline, on verse, peu à peu et en remuant constamment, dans 10 kilogrammes de rosaniline desséchée à 110°, 40 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 0/0 d'anhydride, la température doit se maintenir entre 120 et 170°. L'opération est terminée lorsqu'un peu de la masse se dissout facilement dans l'eau et ne donne plus de précipité par addition d'alcali. On ajoute alors de l'eau, on sature la solution avec de la chaux, on filtre pour séparer le dépôt de sulfate de calcium formé, à la liqueur filtrée on ajoute du carbonate de sodium, on filtre de nouveau pour séparer le précipité de carbonate de calcium et on évapore. On obtient ainsi un sel déliquescent. Pour lui donner la forme commerciale, on verse de l'acide chlorhydrique dans sa solution jusqu'à coloration rouge prononcée et on évapore. Le sel de sodium, ainsi obtenu, est vert et d'aspect métallique.

En opérant d'une façon analogue avec les matières de la préparation de la fuchsine brute, on obtient un mélange de matières colorantes donnant des nuances analogues à celles de l'orseille.

M. Jacobsen a proposé de remplacer, dans la fabrication des dérivés sulfoconjugués de la rosaniline, l'acide sulfurique fumant par l'acide chlorosulfurique $SO^2 < {Cl \atop OH}$ dont, d'après l'auteur, l'action serait plus énergique, peut-être parce que, pendant la formation du sulfacide, il se produit, au lieu d'eau, de l'acide chlorhydrique et que, par conséquent, l'acide sulfurique ne peut se diluer pendant la réaction.

CONSTITUTION DES ROSANILINES. — Au début, on croyait que la fuchsine dérivait d'un seul alcaloïde, l'aniline. Ce fut M. Hofmann qui, après que les résultats obtenus industriellement eurent démontré l'inexactitude de cette manière de voir, reconnut qu'un mélange d'aniline et de paratoluidine produit une matière colorante rouge qu'il considéra comme identique avec la rosaniline, dont auparavant il avait établi la formule et la fonction chimique. A la suite de cette expérience, on crut la formation de la rosaniline expliquée, mais les efforts de l'industrie pour tirer parti de l'observation d'Hofmann firent découvrir de nouveaux faits en contradiction avec la théorie.

En 1866, en effet, M. Coupier (1) démontra que l'on pouvait produire du rouge sans aniline en partant du toluène pur, et c'est à la suite de cette observation que M. Rosenstiehl (2) découvrit, dans les anilines servant à la fabrication de la fuchsine, un nouvel alcaloïde isomère de la toluidine et dont la proportion s'élève souvent à plus de la moitié de la masse du produit.

La fuchsine commerciale résultait donc du concours non pas seulement de deux alcaloïdes, l'aniline et la toluidine, mais à ces corps venait s'adjoindre l'orthotoluidine comme l'un des facteurs les plus importants de cette fabrication ; après s'être appliqué à préparer les diverses rosanilines pouvant correspondre aux divers mélanges des deux toluidines avec l'aniline, il en conclut qu'il devait exister trois rosanilines (3) :

L'une, dérivant d'une molécule d'aniline et deux de paratoluidine ;

La deuxième, dérivant d'une molécule d'aniline et deux d'orthotoluidine,

Et la troisième, constituant la majeure partie des rosa-

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, p. 596.
(2) *Comptes-rendus*, 1868, tome 67, p. 45.
(3) *Comptes-rendus*, 1876, tome 83, p. 415.

niles commerciales, dérivant d'une molécule d'aniline, une de paratoluidine et une d'orthotoluidine (1).

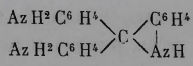
M. Rosenstiehl avait considéré ces trois rosanilines comme isomériques, mais les travaux de MM. O. et E. Fischer (2) sont venus contredire cette dernière manière de voir.

Après avoir démontré en effet que la rosaniline, à laquelle ils attribuent la formule $C^{20}H^{19}Az^3$, dérive d'un carbure $C^{20}H^{18}$ ou crésyldiphénylméthane $C^6H^5—\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{CH}—C^6H^4—CH^3(CH^3)$, qu'ils ont obtenu avec la leucaniline, préparée par l'action de la poudre de zinc sur cette rosaniline, ils ont fait subir le même traitement à une rosaniline obtenue avec de l'aniline et de la paratoluidine et ont trouvé que cette dernière dérivait d'un nouveau carbure le triphénylméthane $C^6H^3—\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{CH}—C^6H^5$ ou $C^{19}H^{16}$. Ils en ont conclu que l'aniline et les diverses toluidines conduisent non-seulement à des rosanilines isomériques, mais encore à des rosanilines homologues ; que la rosaniline la plus simple $C^{19}H^{17}Az^3$ est le résultat de l'oxydation d'un mélange de 2 molécules d'aniline et une de paratoluidine et que celle dérivant de deux molécules, l'une de para et l'autre d'orthotoluidine, et qui constitue la majeure partie de la fuchsine commerciale, est son homologue supérieur $C^{20}H^{19}Az^3$, c'est-à-dire la rosaniline d'Hofmann ou orthopararosaniline.

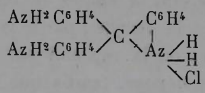
La constitution des rosanilines se trouve donc ainsi établie, et MM. O. et E. Fischer admettent, pour la pararosaniline, la formule :

(1) Quant à la métatoluidine. il n'y a pas à en tenir compte, elle ne se forme qu'en très petite quantité daus la nitration du toluène et son rôle, comme l'ont démontré MM. Monnet, Reverdin et Noelting (*Moniteur scientifique*, 1879, p. 441), est entièrement défavorable à la formation du rouge d'aniline.

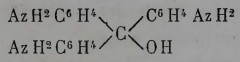
(2) *Bull. de la Sociéte chimique*, 1877, t. XXVII p. 306 et 1878, t. XXX, p. 383 et *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 891 et t. XI, p. 195.



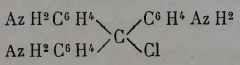
et pour son chlorhydrate



Or, comme le fait remarquer M. Rosenstiehl (1), cette formule s'applique à un corps inconnu $C^{19}H^{17}Az^3$, tandis que l'on connaît $C^{19}H^{19}Az^3O$ qui est la pararosaniline libre, à laquelle il attribue la formule :



et dont le chlorhydrate serait :



Par des formules analogues, il serait facile de représenter la constitution des autres rosanilines.

En résumé, on voit donc que les trois molécules d'alcaloïdes qui servent à la formation de la rosaniline ne sont pas liées entre elles par l'azote, ainsi qu'on l'avait admis au début, mais par le carbone du groupe méthylique de la toluidine. Enfin, en admettant la formule de M. Rosenstiehl, la pararosaniline serait un alcool tertiaire amidé dérivant du triphénylméthane et son chlorhydrate serait l'éther chlorhydrique de cet alcool.

La pararosaniline $C^{19}H^{17}Az^3$ et l'orthopararosaniline $C^{20}H^{19}Az^3$ qui, jusqu'à présent, sont les deux seules rosanilines dont l'existence n'est plus mise en doute, se produisent toujours simultanément dans la fabrication de la fuchsine commerciale, mais, comme l'orthopararosaniline est la seule propre à la fabrication du bleu de rosaniline, on

(1) *Bull. de la Société chimique*, 1879, t. XXXI p. 13, et 1880, t. XXXIII, p. 342.

cherche en général à les séparer l'une de l'autre et à ne livrer, comme fuchsine, qu'un produit riche en pararosaniline. D'après M. Charles Girard, cette séparation peut s'effectuer en décomposant à chaud le chlorhydrate de rosaniline brut par de la baryte ; par le refroidissement, la rosaniline cristallise, on la reprend par l'alcool chaud, l'orthopararosaniline se dépose, tandis que la pararosaniline reste en solution. On peut encore arriver au même résultat en ajoutant, à une solution acide de fuchsine, de l'ammoniaque qui précipite l'orthopararosaniline. Dans l'un ou l'autre cas, la pararosaniline est ensuite transformée en chlorhydrate par les méthodes ordinaires et livrée au commerce pour la teinture en rouge.

TEINTURE EN FUCHSINE. — Un grand nombre de procédés ont été proposés pour la fixation de la fuchsine sur coton, pouvant également s'appliquer à la plupart des autres couleurs d'aniline. Quel que soit le mordant employé, les nuances obtenues ne présentent entre elles que peu de différence et ne varient que par leur ton plus ou moins violacé.

La teinture peut s'effectuer, soit à froid, soit à chaud, mais il est à observer que, dans ce dernier cas, la nuance est toujours plus violette et moins vive, et, d'autant plus, que la température du bain est plus élevée. Aussi, en général, on teint à froid et le bain peut servir presqu'indéfiniment, car, contrairement à ce qui arrive avec les autres couleurs, il n'est guère possible de l'épuiser complètement et il suffit de le remonter de temps à autre avec une proportion convenable de matière colorante, de façon à le maintenir toujours à peu près dans le même état de concentration ; la quantité de fuchsine nécessaire pour teindre 100^k de coton étant environ de 1^k à 1^k 500. Quant aux mordants à employer, les plus usités sont le tannin, l'alumine, ou simplement le savon ; quels qu'ils soient, les nuances obtenues sont sensiblement les mêmes, et ce n'est que par l'emploi de fuchsines de marques diverses, telles

que la fuchsine jaune qui donne des nuances oranges ou jaune-rouge, le grenat de fuchsine qui donne des nuances violettes et ternes, alors que la fuchsine ordinaire donne des nuances groseilles plus ou moins violacées, que l'on peut arriver à réaliser des tons de couleur différente.

Toutes les fuchsines sont en général facilement solubles dans l'eau, à l'exception cependant de la fuchsine brune qu'il est utile de faire dissoudre, préalablement, dans un peu d'acide acétique, avant de l'ajouter au bain de teinture.

Fuchsine sur savon seul. — C'est le procédé le plus simple et le plus économique. On passe le coton dans une solution tiède de savon blanc de Marseille à 8 ou 10 grammes par litre, on tord et, sans laver, on le plonge dans le bain de fuchsine. Quand la couleur est bien développée, on lave et fait sécher. Les nuances, ainsi obtenues, sont vives et résistent assez bien au savon.

Fuchsine sur mordant d'alumine. — On passe les cotons en mordant d'acétate d'alumine à 4° ou 5° B., on tord, puis on les passe en bain de silicate ou d'arséniate de soude à 5 ou 10 gr. par litre, à la température de 40 à 50°; on lave, et ils sont alors prêts à recevoir la teinture que l'on effectue comme dans le procédé précédent (*échantillon n°* 11).

On peut encore réaliser la fixation de l'alumine par l'emploi d'un bain de savon à 5 ou 6 grammes par litre. On obtient, par l'une ou l'autre de ces méthodes, des nuances identiques à celles fournies par l'emploi du savon seul, aussi, vu leur moindre simplicité, n'y a-t-il aucun avantage à en faire usage.

Fuchsine sur mordant de tannin, — Le tannin est, de tous les mordants, celui qui permet de réaliser avec la fuchsine, comme du reste avec la plupart des couleurs d'aniline, les nuances les plus foncées et les plus solides. Sa fixation peut être effectuée par l'emploi de la gélatine ou de l'émétique.

Si l'on fait usage de gélatine, on prépare une solution de

ce corps à raison de 3 à 5 grammes par litre, on y passe les cotons, on tord, puis on leur donne aussitôt un bain de tannin à 2 ou 3 grammes par litre, que l'on peut remplacer par une décoction de sumac, de noix de galle ou d'une matière astringente quelconque, puis on lave et teint dans une solution de fuchsine. Avec les proportions précédentes, on obtient des tons grenats qui, en faisant usage de fuchsine brune, se rapprochent beaucoup des nuances mordorés et palliacat à l'alizarine. Par l'emploi de solutions plus étendues, les nuances sont moins foncées, et toujours moins violacées, même en employant de la fuchsine violette, que celles obtenues avec les autres mordants, surtout si on remplace le tannin par le sumac.

En substituant à la gélatine une solution d'émétique à 8 ou 10 grammes par litre, on arrive aux mêmes résultats.

Les couleurs obtenues par l'une ou l'autre de ces méthodes, sont relativement solides et résistent assez bien aux solutions de savon ; mais les nuances sont toujours moins pures que celles réalisées sans le secours du tannin.

En dehors des méthodes de teinture que nous venons d'examiner, divers autres procédés ont encore été proposés, que nous allons énumérer rapidement.

Passer le coton en silicate de soude à 2° B, puis en acide chlorhydrique à 1° B, laver et teindre, ou encore en stannate de soude à 3 ou 4° B, puis en acide chlorhydrique. On peut aussi, d'après MM. Muller et Sopp, après avoir abandonné quelque temps le coton dans une solution alcaline faible, le passer en bain tiède de permanganate de potasse, la fibre prend ainsi une couleur café, par suite de la fixation d'une certaine quantité d'oxyde de manganèse. On le lave et le plonge alors dans une solution claire de sel d'étain jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc, ce qui a lieu assez rapidement. L'oxyde d'étain se trouve ainsi fixé et l'on peut procéder à la teinture. On peut encore arriver au même résultat

en remplaçant le permanganate de potasse par une solution de sulfate ferreux. Après le passage en sel d'étain, ce dernier se trouve fixé, seulement le coton ne sort pas blanc pour la teinture comme lorsqu'on emploie le permanganate de potasse.

Enfin il faut encore citer l'emploi, comme mordant, de l'albumine qui, avec toutes les couleurs d'aniline, donne de très bons résultats. Sa fixation est des plus simples, il suffit de passer le coton dans une solution albumineuse à 50 gr. par litre, tordre et le plonger dans de l'eau bouillante. L'albumine, en se coagulant, se trouve fixée sur la fibre qui est alors prête à recevoir la teinture.

Toutes ces méthodes peuvent fournir de bons résultats, mais comme, en général, elles sont moins simples ou plus dispendieuses que celles précédemment décrites, leur emploi ne s'est pas généralisé.

Outre sa couleur propre, la fuchsine peut encore, par suite de son association à d'autres matières colorantes, donner naissance à diverses autres nuances.

Ainsi, on peut obtenir un ponceau par son association avec une matière colorante jaune. On teint d'abord le coton en jaune en bain de curcuma, de quercitron, ou mieux de flavine, en ayant soin d'y ajouter une certaine quantité de sumac, puis on le plonge dans un bain de fuchsine jaunâtre; il acquiert ainsi une nuance ponceau dont la vivacité dépend de la pureté du jaune employé.

En associant la fuchsine au brun ou marron d'aniline, on peut aussi réaliser toute une gamme de tons, depuis le rouge jusqu'au grenat foncé. La meilleure méthode consiste à mordançer le coton en tannin que l'on fixe par un passage en solution de gélatine, comme nous l'avons indiqué plus haut, et teindre en bain tiède de fuchsine et de brun, dont on fait varier les proportions suivant la nuance à obtenir.

La fuchsine est assez employée pour la teinture des cotons bruts non filés, destinés à la fabrication de la ouate ou

des cotons pour bijoux. Tous les procédés que nous venons d'indiquer sont applicables à ce genre de teinture, mais, en général, comme la solidité de la nuance est tout à fait secondaire pour l'emploi auquel ces cotons sont destinés, on se contente de les passer, par petites portions, sans mordançage préalable, dans un baquet contenant une solution de fuchsine, et sans laver, de les faire sécher à l'abri de la lumière.

Violets d'aniline.

Runge, en 1835, avait observé que l'aniline est susceptible d'acquérir, par l'action du chlorure de chaux, une coloration violette, mais c'est M. Perkin qui, en 1856 (1), prépara industriellement et livra au commerce le premier violet d'aniline qui fut le point de départ des nombreuses matières colorantes auxquelles l'aniline devait donner naissance ; il traitait pour cela le sulfate d'aniline par le bichromate de potassium et obtenait ainsi un résidu insoluble auquel il avait donné le nom *d'aniléïne* ou *mauvéïne*.

Divers autres agents oxydants furent bientôt successivement proposés pour arriver au même résultat, tels que le peroxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, le permanganate de potassium, l'acide nitrique, le chlorate de potassium, etc. Dans un autre ordre d'idées, il faut encore citer le violet à l'aldéhyde (2) obtenu par M. Ch. Lauth en 1860, en traitant une solution alcoolique de fuchsine par un acide minéral et une aldéhyde, le violet au térébène de M. Perkin, le violet à l'acroléïne et le violet impérial ou violet de rosaniline phénylée de MM. Girard et de Laire (3), obtenu en chauffant, vers 180°, un mélange de fuchsine et d'aniline ; le produit brut, d'abord lavé à la benzine, était dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution, étendue d'une grande

(1) *Provisional protection*, 26 août 1856.
(2) *Société industrielle de Mulhouse*, 1860.
(3) *Brevet* du 2 janvier 1861.

quantité d'eau, laissait précipiter la matière colorante violette.

A la suite de la découverte de la rosaniline, les procédés, pour l'obtention des violets, prirent une nouvelle direction.

En 1861, M. E. Kopp (1) avait déjà annoncé qu'ayant réalisé la substitution, dans la rosaniline, d'une ou de plusieurs molécules de radicaux alcooliques, il avait obtenu des matières colorantes violettes tendant d'autant plus vers le bleu que la substitution était plus avancée, mais c'est à M. Hofmann que revient le mérite d'avoir su réaliser industriellement cette réaction (2).

Son procédé consistait à chauffer vers 100°, dans un autoclave, un mélange de rosaniline, d'iodure d'éthyle ou de méthyle et d'alcool.

Malgré le prix élevé de l'iode, la fabrication des violets Hofmann, après avoir subi dans la pratique quelques modifications, prit un développement considérable, mais l'iodure de méthyle, trop volatil et surtout difficile à préparer avec les méthylènes impurs du commerce, fut bientôt remplacé exclusivement par l'iodure d'éthyle. On chercha ensuite à éviter l'emploi de l'iode ; les bromures et nitrates alcooliques furent d'abord essayés, quand, en 1874, MM. Monnet et Reverdin (3) proposèrent les chlorures alcooliques.

L'introduction du chlorure d'éthyle pour l'éthylation de la rosaniline fut évidemment un important progrès dans la fabrication des violets d'aniline, mais l'obstacle le plus sérieux, inhérent à cette fabrication, était l'emploi, comme matière première, d'un produit d'un prix aussi élevé que celui de la rosaniline ; aussi, depuis la découverte des violets de méthylaniline, la consommation des violets Hofmann a-t-elle considérablement diminué.

(1) *Comptes-rendus*, 1861.
(2) *Brevet* du 11 juillet 1864.
(3) *Moniteur scientifique* 1874, p. 511 et 512.

En 1861, M. Lauth avait annoncé qu'en soumettant à l'action des agents oxydants, de la méthylaniline, produite par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline, il avait obtenu une matière colorante violette. Ce savant n'avait pas paru d'abord ajouter une grande importance, au point de vue industriel, à cette découverte, car il arrivait à conclure que, vu le peu de solidité de la matière colorante, la molécule méthyle devait être rejetée dans la formation des matières colorantes artificielles. Cependant, en 1866, M. Bardy, chimiste chez MM. Poirier et Chappat, reprit la question et tenta à nouveau la fabrication du violet de méthylaniline.

Après avoir essayé, pour préparer cette base, des bromures et chlorures de méthyle, il s'était arrêté à l'emploi du nitrate de méthyle. Mais il éprouva encore, dans la fabrication de ce dernier corps, des difficultés considérables, résultant principalement de l'emploi de méthylènes impurs ; en outre, la méthylaniline obtenue renfermait des produits nitrés qui rendaient très difficile sa transformation en violet. Il eut alors recours à la méthode indiquée par M. Berthelot pour la préparation des amines éthylées, consistant à chauffer en vase clos le chlorhydrate de la base avec de l'alcool. Là encore, l'emploi de méthylènes impurs fut un obstacle considérable, il en résultait une pression, dans les autoclaves, atteignant jusqu'à 200 atmosphères, tandis qu'avec les méthylènes purs elle ne dépasse pas 25 à 30 atmosphères.

La méthode de MM. Bardy et Bordet, pour purifier les méthylènes commerciaux, consiste à les traiter par du formiate de sodium sec et de l'acide chlorhydrique aqueux ; le formiate de méthyle formé est isolé par distillation et on n'a plus qu'à le saponifier pour obtenir l'alcool dans un état de pureté convenable.

Pour obtenir la méthylaniline, on peut suivre la méthode indiquée par M. Ch. Girard (1) qui n'est qu'une modifica-

(1) *Brevet* du 19 juin 1874.

tion du procédé de M. Bardy. Dans un autoclave en fonte émaillée, de 300 litres de capacité, on introduit 100 kilog. d'aniline pure, 120 kilog. d'acide chlorhydrique ($d = 1,17$) et 38 kilog. d'alcool méthylique. On chauffe à 190° ou 200°, la pression atteint 15 à 20 atmosphères. L'opération terminée, on traite la masse par un lait de chaux ou de la soude, et la base, mise en liberté, est soumise à la distillation dans un courant de vapeur.

La méthylaniline, ainsi obtenue, renferme toujours des quantités assez notables d'aniline ayant échappé à la réaction ; pour s'en débarasser, on peut la traiter par de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que quelques gouttes de cet acide ne produisent plus de cristallisation, on élimine le sulfate d'aniline formé et le produit rectifié est alors un mélange de monométhylaniline et de diméthylaniline dans la proportion de 45 à 50 0/0.

En employant, dans la même opération, une quantité double d'alcool méthylique, il ne se produit presqu'uniquement que de la diméthylaniline et comme c'est à cette base que l'on a principalement recours aujourd'hui pour la fabrication des violets, les proportions les plus généralement employées sont :

Chlorhydrate d'aniline sec 100 parties.

Alcool méthylique 60 à 80 parties.

La réaction a lieu à 200° et la pression ne dépasse pas 30 atmosphères. La durée de l'opération est de 4 à 5 heures. Le produit obtenu ne contient pas d'aniline, très peu de monométhylaniline qui donne un violet trop rougeâtre, beaucoup de diméthylaniline et une quantité assez notable de chlorure de triméthylphénylammonium qui, à la distillation, se décompose en diméthylaniline et chlorure de méthyle. En rectifiant le produit brut, on prend comme diméthylaniline tout ce qui passe de 190° à 200°.

La formation de la méthylaniline doit être attribuée, dans cette opération, à la réaction du chlorure de méthyle sur l'aniline.

Vers 200°, le chlorhydrate d'aniline est dissocié, l'acide chlorhydrique, mis en liberté, réagit alors sur l'esprit de bois pour former du chlorure de méthyle qui, par son action sur l'aniline, donne naissance à de la monométhylaniline ou de la diméthylaniline.

$$CH^3-OH + HCl = CH^3-Cl + H^2O$$
$$2(CH^3-Cl) + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5Az(CH^3)^2 + 2HCl$$

La monométhylaniline est un liquide transparent, oléagineux, analogue à l'aniline ; elle bout à 192°. La diméthylaniline présente avec elle une grande analogie, bout à la même température et se solidifie à + 0°,5.

Les méthylanilines commerciales, ne sont aujourd'hui presqu'uniquement formées que de diméthylaniline, leur teneur en dérivés monométhyliques n'atteint en général que 2 à 5 0/0. Il a été reconnu, en effet, comme nous le verrons plus loin, que plus la diméthylaniline est pure, plus la nuance des violets qu'elle peut fournir est belle et plus le rendement est élevé.

Fabrication du violet de méthylaniline. — Ce violet fut, pour la première fois, obtenu industriellemet chez MM. Poirier et Chappat par M. Bardy, en oxydant la méthylaniline, soit au moyen du chlorate de potassium et l'iode, soit au moyen du chlorure d'étain. Mais, en 1866, M. Ch. Lauth imagina une nouvelle méthode d'oxydation à laquelle toutes les autres devaient céder la place. Son procédé consiste à faire réagir sur la méthylaniline, mélangée à un grand excès de sable, des sels de cuivre, tels que des nitrates ou des chlorures de ce métal.

Sur une aire dallée, on mélange la base à oxyder avec 10 parties de sable siliceux et on y ajoute une solution concentrée de nitrate ou de chlorure de cuivre et un peu d'acide acétique. L'oxydation de la base commence immédiatement, la masse devient pâteuse, on en forme alors des plaques que l'on expose sur des plateaux en fonte émaillée, dans une étuve, à l'action d'une atmosphère humide, à la

température de 40° à 50° ; elle prend d'abord un aspect huileux, puis se dessèche en prenant une teinte rougeâtre à reflets métalliques ; on la réduit en poudre, puis on la chauffe au bain-marie avec de l'eau et une quantité convenable de sulfure de sodium pour décomposer le sel double de cuivre et de matière colorante ; on filtre et le résidu est repris d'abord par de l'eau bouillante seule, puis par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. La matière colorante se dissout, on filtre et on la précipite par le sel marin. Elle se présente alors sous forme d'une pâte molle, que l'on fait sécher sur des plaques de cuivre.

D'après le dictionnaire de M. Wurtz (1), voici le mode opératoire usité chez MM. Binschelder et Busch. On dissout dans très peu d'eau 40 kilog. de sulfate de cuivre et on ajoute 200 kilog. de sel marin pulvérisé; le mélange effectué, on l'ajoute à 100 kilog. de sable fin. On verse alors sur le tout un mélange de 100 kilog. de diméthylaniline et de 40 kilog. d'acide acétique à 50 0/0. La masse s'échauffe ; on la forme en pains qu'on expose pendant 10 heures, à une température de 60°, dans une étuve. Le produit de l'opération est porté dans de grandes chaudières munies d'agitateurs et remplies de 4000 litres d'eau froide. Le sel marin se dissout et le violet brut se dépose. Par des lavages à l'eau on le débarrasse de tous les corps solubles, on le broie finement et on le délaye dans 3000 litres d'eau, dans laquelle on fait ensuite arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. On chauffe ensuite à l'ébullition pour dissoudre la matière colorante, et l'on filtre. Il reste du sulfure de cuivre insoluble ; la liqueur filtrée est additionnée de sel marin et le violet précipité est séché. 100 p. de diméthylaniline donnent 70-75 0/0 de violet.

D'après M. Lauth, il n'y a que la diméthylaniline pure qui puisse donner un rendement satisfaisant en violet de bonne nuance. Ce fait a été confirmé par M. Hofmann et

(1) *Supplément*, p. 158.

plus tard par MM. Monnet, Reverdin et E. Noelting (1). Dans une étude entreprise sur le rôle des homologues supérieurs de la méthylaniline dans la fabrication du violet, ces chimistes sont arrivés aux résultats suivants : que la monométhylaniline ainsi que la diméthylorthotoluidine donnent de bons résultats de nuance rouge, mais que le rendement en matière colorante est faible; avec la monométhylorthotoluidine, le rendement est bon, mais le violet obtenu a l'inconvénient d'être peu soluble dans l'eau; enfin les dérivés des deux autres toluidines (méta et para) forment des matières colorantes brunes et grises qui n'ont aucune valeur.

Dérivés sulfoconjugués du violet de méthylaniline. — On les obtient par la même méthode que les dérivés sulfoconjugués de la rosaniline. Toutefois il faut veiller à ce que la température de la réaction se maintienne entre 100° et 120° et en outre, lors de l'évaporation, il faut observer que la liqueur ne soit pas alcaline ; sinon, il surviendrait une décomposition de la matière colorante.

Les violets d'aniline sulfoconjugués peuvent encore être obtenus en déterminant l'éthylation ou la méthylation de la rosaniline, alors que celle-ci se trouve déjà entrée dans sa combinaison avec l'acide sulfurique. Il suffit pour cela de chauffer, dans un appareil à reflux, du sel de sodium de rosaniline sulfoconjuguée avec de l'alcool, de la lessive de soude et une quantité convenable d'un iodure alcoolique. Le mélange, primitivement brun-jaune, passe au violet. Quand l'opération est terminée, on neutralise la masse par de l'acide chlorhydrique, on distille pour séparer l'alcool, on ajoute une solution d'acide sulfureux en excès et, au bout de douze heures, lorsque le liquide s'est presque décoloré, on élimine l'iode à l'état d'iodure de cuivre, on chauffe pour chasser l'acide sulfureux, on précipite l'excès de cuivre par le carbonate de sodium et on évapore à siccité.

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 216.

CONSTITUTION DU VIOLET DE MÉTHYLANILINE. — On sait, d'après les travaux de M. Hofmann, que les violets auxquels cet illustre chimiste a donné son nom sont les sels d'une base constituée par de la rosaniline dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 molécules d'éthyle ou de méthyle, ayant pour formule $C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3$, et susceptible de s'unir soit avec 1, 2 ou 3 molécules d'un hydracide, ou un même nombre de molécules d'iodure alcoolique. La grande ressemblance, dans leurs propriétés, des violets de méthylaniline et des violets Hofmann avait tout d'abord fait admettre, par pure hypothèse, l'identité de ces deux matières colorantes, quoique la différence notable dans leur mode de préparation semblait devoir conduire à une opinion contraire. Il était difficile, en effet, de comprendre comment la diméthylaniline pure pouvait donner naissance à un dérivé de la rosaniline, et c'est cependant ce qui résulte des travaux de M. Hofmann (1). Ce savant a démontré en effet que le violet de méthylaniline est du méthylchlorhydrate de triméthylrosaniline $C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3 CH^3 Cl$, identique à celui obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline et qui, d'après lui, a dû prendre naissance par la réaction suivante :

$$3\,C^8 H^{11} Az + 3\,O - 2\,H^2 O = C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3 . CH^3 OH$$

D'après MM. Grœbe et Caro, le violet de méthylaniline aurait pour base la tétraméthylrosaniline $C^{20} H^{15} (CH^3)^4 Az^3$ que MM. Brunner et Brandenburg (2) ont proposé de préparer par l'action oxydante du brome sur la diméthylaniline. Le violet ainsi obtenu est d'une nuance très bleue, chauffé au-dessus de 120°, il perd de l'acide bromhydrique et sans doute une ou plusieurs molécules de CH^3 et se transforme en violets d'autant plus rouges que la température est plus élevée.

VIOLETS BENZYLÉS. — Ces violets paraissent avoir été dé-

(1) *Moniteur scientifique*, 1873, p. 536.
(2) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 300.

couverts par M. Hobrecker, à Crefeld, qui les obtenait par l'action d'un mélange de chlorure de benzyle et d'iodure de méthyle sur de la rosaniline en solution dans l'alcool méthylique. D'après M. Hofmann, la matière colorante ainsi obtenue était de l'iodométhylate de rosaniline tribenzylée $C^{20}H^{16}(C^7H^7)^3Az^3.CH^3I$. En 1867, MM. Lauth et Grimaux, en étudiant l'action du chlorure de benzyle sur la rosaniline, obtinrent de beaux violets solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau. Se basant sur cette expérience, M. Bardy eut alors l'idée de faire réagir le chlorure de benzyle sur le violet de méthylaniline et obtint des violets solubles à l'eau, ayant toujours pour base la rosaniline tribenzylée.

Pour les préparer industriellement, on fait chauffer, vers 80°, 1 p. de chlorure de benzyle avec 2 p. de violet de méthylaniline, dans un appareil muni d'un cohobateur, après avoir eu soin de rendre la liqueur alcaline par un léger excès de soude. L'opération terminée, on neutralise la masse par l'acide chlorhydrique, on traite par l'eau bouillante, on filtre et on précipite la matière colorante par le sel marin. Ces violets au méthyle et benzyle ont des nuances d'autant plus bleuâtres que la quantité de benzyle substitué est plus considérable.

TEINTURE EN VIOLET D'ANILINE. — Tous les procédés que nous avons indiqués précédemment pour la teinture en fuchsine sont applicables à la teinture du coton en violet d'aniline. Par l'emploi du savon seul comme mordant, ou d'acétate d'alumine fixé en arséniate ou silicate de soude, il est difficile d'arriver à obtenir des nuances foncées ; pour ces dernières, il est toujours préférable de faire usage, comme mordant, de tannin fixé en gélatine ou émétique ; on peut aussi, après avoir passé le coton en bain de tannin, à 3 ou 5 grammes par litre, en déterminer la fixation par un passage dans une solution tiède d'acétate d'alumine ou de sel d'étain à 4° ou 5° B. Quel que soit le procédé employé, on lave et teint en bain de violet d'aniline, monté à raison

de 1^k5 à 2^k de matière colorante pour 100^k de coton, on entre à froid et on monte peu à peu à 80° ou 90°, il n'y a plus alors qu'à laver et faire sécher à l'ombre. On obtient ainsi de très beaux violets de nuance bleuâtre ou rougeâtre suivant l'espèce de violet employé (*échantillons* 13 *et* 14). Enfin, on peut encore obtenir des violets très foncés, de nuance presque noire, par l'emploi de l'acétate de fer. A cet effet, on passe le coton d'abord dans un bain d'acétate de fer à 2° ou 4° B, puis, sans laver, dans un bain de tannin à 4 ou 5 grammes par litre ou d'une autre matière astringente, il acquiert ainsi une nuance d'un violet terne due à la formation, sur la fibre, de tannate de fer, on lave et il n'y a plus qu'à teindre, comme précédemment, en violet d'aniline.

Bleus d'aniline.

Le premier bleu d'aniline paraît avoir été obtenu par l'action, sur l'aniline, d'agents oxydants, tels que l'acide chromique, le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, le chlore, etc... Le produit ainsi obtenu était vert, mais devenait bleu sous l'influence des alcalis, ce n'était donc autre chose que du noir d'aniline incomplet. Son insolubilité fit renoncer à son emploi ; plus tard, en lui appliquant les méthodes employées pour la teinture en noir d'aniline, on put aisément le fixer sur coton, mais sa grande altérabilité aux émanations acides, qui font virer sa nuance au vert, fut toujours un obstacle à son emploi.

La découverte du bleu d'aniline ou *bleu de Lyon* doit donc être attribuée à MM. Ch. Girard et de Laire qui, dans leurs brevets de 1860 et 1861, indiquèrent, pour sa préparation, de chauffer du rouge d'aniline avec un excès d'aniline. Cette réaction, confirmée bientôt par MM. Persoz, de Luynes et Salvetat (1), devint alors, sous l'impulsion de

(1) *Comptes-rendus*, 1861, t. III, p. 450 et 700.

MM. Renard frères et Franc de Lyon, la base d'une industrie florissante qui prit rapidement un essor considérable.

Pour préparer le bleu de Lyon, on chauffe, dans des cornues en fonte émaillée, un mélange de 1 partie de rosaniline, constituée en grande partie d'orthopararosaniline, et de 2 à 5 parties d'aniline, auquel on ajoute 0,10 partie d'acide benzoïque ou acétique, ou de leurs sels de sodium.

Pour les bleus à nuance verdâtre, il faut employer de l'aniline très pure, par exemple des échappées de la fabrication du rouge, et faire usage d'acide benzoïque ; pour obtenir au contraire des bleus à nuance rouge, on se sert d'anilines renfermant de la toluidine, et on remplace l'acide benzoïque par l'acide acétique. Quant aux proportions à employer de rosaniline et d'aniline, la pratique a démontré qu'il fallait s'écarter des données de la théorie et exagérer considérablement la quantité d'aniline mise en œuvre.

La cornue étant chargée, on chauffe peu à peu jusqu'à 180° ; une certaine quantité d'aniline distille et est recueillie dans un serpentin. L'opération est terminée quand un peu de la masse, mise sur une assiette, donne, avec un mélange d'acide acétique et d'alcool, une liqueur d'un beau bleu ; le contenu de la chaudière est alors chassé, à l'aide d'une pression d'air, dans des réservoirs et traité par de l'acide chlorhydrique étendu. L'aniline en excès se dissout, et le bleu se dépose, on le recueille sur des filtres de laine, on le soumet à l'action de presses hydrauliques et on le lave à l'eau acidulée. Quand aux eaux de lavage, on les traite par de la chaux et l'aniline qu'elles renferment, mise en liberté, est distillée dans un courant de vapeur.

BLEUS PURIFIÉS. — Ces bleus sont obtenus en soumettant le produit, résultant de l'opération précédente, à une épuration qui a pour but l'élimination des matières rouges et violettes qu'il renferme et qui sont constituées par de la rosaniline incomplètement phénylée. Pour cela, on soumet le bleu impur, soit à une ébullition avec de l'acide sulfu-

rique à 50° B, ou bien encore on lui fait subir une dissolution dans l'alcool ou l'aniline, suivie d'une précipitation par l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique.

BLEUS LUMIÈRE. — On nomme ainsi des bleus tout à fait privés de nuance violette et qui conservent leur nuance bleue à la lumière artificielle, ils ne sont alors formés que de rosaniline triphénylée pure. Pour les obtenir, d'après MM. Ch. Girard et de Laire, on prend du bleu purifié qu'on réduit en poudre fine, on le lave avec un peu d'alcool chaud, puis on le dissout dans un mélange bouillant d'alcool et d'aniline, on filtre et on sature la liqueur par un léger excès d'une solution alcoolique de soude. Une petite quantité de bleu se précipite à l'état de base entraînant les impuretés. Après le refroidissement, on filtre, puis on précipite le bleu par une addition d'acide chlorhydrique en excès. Les liqueurs-mères de ces différents traitements doivent être conservées, car elles renferment beaucoup de chlorhydrate d'aniline et un bleu moins pur formé surtout de chlorhydrate de rosaniline diphénylée.

BLEUS SOLUBLES A L'EAU. — Les bleus obtenus par les méthodes précédentes sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, ils portent le nom de bleus à l'alcool et sont aujourd'hui très peu employés. On ne se sert plus en effet que des bleus solubles à l'eau, dont la découverte est due à M. Nicholson, et que l'on obtient en traitant le bleu à l'alcool par de l'acide sulfurique de façon à le transformer en dérivé sulfoconjugué. On distingue dans le commerce trois espèces principales de bleus solubles dans l'eau, désignées sous les noms de bleu alcalin, bleu soluble et bleu coton. Ces trois variétés diffèrent entre elles par les quantités d'acide sulfurique qu'elles renferment, la première étant en grande partie formée par une combinaison monosulfoconjuguée, tandis que les autres sont constituées par des combinaisons di, tri et tétrasulfoconjuguées. Selon leur degré de substitution, les produits obtenus sont de plus en plus solubles et présentent aussi une résistance plus ou moins grande à l'action de l'air et de la lumière.

Les *bleus solubles*, encore appelés *bleu coton* et *bleu marine*, sont en général préparés avec les qualités secondaires de bleu provenant de l'épuration des bleus de qualité supérieure. On ajoute peu à peu, à deux ou trois parties d'acide sulfurique concentré, une partie de bleu réduit en poudre, on chauffe dans un vase en fer émaillé, l'acide chlorhydrique, mis en liberté, se dégage et l'on maintient la température à 100° jusqu'à ce que la combinaison soit complète. Il se forme ainsi un mélange, en proportions variables, de rosaniline triphénylée, tri et tétrasulfurique, que l'on dissout dans l'eau et qu'on sature par de la craie jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Le dérivé colorant sulfoconjugué est ainsi transformé en sel de calcium soluble que l'on transforme en sel de sodium ou plus généralement d'ammoniaque, par double décomposition, au moyen de carbonate ou de sulfate de sodium ou d'ammoniaque. On décante la liqueur claire surnageante, on la fait évaporer dans une bassine en cuivre et le résidu est séché et pulvérisé. La variété la plus commune, des bleus ainsi obtenus, est désignée sous le nom de *bleu marine*.

Les bleus alcalins, dont la fabrication exige beaucoup plus de soins que celle des bleus solubles ordinaires, sont préparés avec des bleus à l'alcool purifiés, que l'on ajoute peu à peu, après les avoir réduits en poudre fine, à 3 ou 4 parties d'acide sulfurique. Dans ces conditions, la température du mélange ne doit pas dépasser 20° à 25°. Quelquefois on ne fait usage que de deux parties d'acide sulfurique, en ayant soin de maintenir la température à 40°. Enfin, quelques fabricants font usage d'un mélange d'acide sulfurique à 66° et d'acide sulfurique fumant. Ces proportions varient du reste avec la nature du bleu que l'on veut obtenir. Dans tous les cas, l'opération terminée, on verse le produit, qui est un mélange de rosaniline triphénylée mono et disulfurique, dans de l'eau dans laquelle ces produits sont insolubles grâce à l'acide sulfurique en excès qu'ils renferment ; on filtre à travers des filtres-presses et le résidu est mis à

bouillir avec une solution concentrée de carbonate de sodium pour transformer le bleu en sel de sodium, qu'on précipite par une addition de sel marin. Cette transformation peut encore être effectuée, d'une façon plus rapide, en mélangeant de suite la masse pâteuse, extraite des filtres-presses, avec un léger excès de lessive de soude, saturant l'excès de soude employée par du carbonate d'ammoniaque et en évaporant le tout à siccité à une basse température. Il n'y a plus alors qu'à réduire le produit en poudre pour le livrer au commerce.

Bleus de diphénylamine. — Les bleus de diphénylamine et le mode de préparation de cette base furent signalés, en 1866, par MM. Ch. Girard et de Laire (1). Leur procédé, pour la préparation de la diphénylamine, consiste a chauffer dans un autoclave, pendant dix à douze heures à 225° ou 250°, sous une pression de 3 à 5 atmosphères, un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'aniline sec et 2 parties d'aniline.

$$C^6H^5AzH^2.HCl + C^6H^5AzH^2 = (C^6H^5)^2AzH + HCl + AzH^3.$$

En opérant dans ces conditions, les rendements sont faibles par suite d'une réaction secondaire inverse entre la diphénylamine formée et l'ammoniaque, tendant à régénérer de l'aniline. Mais, si l'on a soin au contraire, d'ouvrir de temps à autre un robinet d'échappement des vapeurs, l'excès d'ammoniaque se dégage et on arrive ainsi à transformer en diphénylamine plus de 60 0/0 de l'aniline mise en œuvre. L'opération terminée, on dissout la matière brute dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, puis on y ajoute, vingt à trente fois le volume d'acide chlorhydrique, d'eau froide. L'aniline non transformée reste en solution à l'état de chlorhydrate, tandis que la diphénylamine, dont le chlorhydrate est décomposé par l'eau, vient nager à la surface, on la recueillle, on la lave, on la sèche, puis on la distille soit à feu nu, soit dans un courant de vapeur.

(1) *Brevets* du 21 mars et 17 octobre 1866.

Par la même méthode, on peut encore préparer la ditoluylamine, la phényltoluylamine et la toluylphénylamine ; il suffit de faire réagir, dans les mêmes conditions, un mélange de 1 partie de chlorhydrate de toluidine sur 2 parties de toluidine, ou de 1 partie de chlorhydrate d'aniline sur 2 parties de toluidine, ou de 1 partie de chlorhydrate de toluidine sur 2 parties d'aniline.

La diphénylamine pure se présente en lamelles blanches, ressemblant à de la naphtaline, elle fond à 54° et bout à 310°.

La transformation de la diphénylamine en matières colorantes bleues, telle qu'elle fut indiquée par MM. Ch. Girard et de Laire, consistait à soumettre cette base, ou plutôt un mélange de diphénylamine et de ditoluylamine, à l'action de corps oxydants ou déshydrogénants, principalement le chlorure de carbone. MM. Brunner et Brandenburg proposèrent de traiter la diphénylamine par le brome.

Ces procédés sont aujourd'hui abandonnés et la transformation de la diphénylamine en matière colorante bleue s'effectue maintenant par l'acide oxalique.

Dans une chaudière en fonte émaillée, on introduit poids égaux de diphénylamine et d'acide oxalique, et on chauffe 24 heures à 130°. L'opération terminée, on coule la masse dans une broyeuse spéciale, où on la traite par de la benzine. Quand tout le bleu est réduit en poudre fine, on le recueille sur un filtre, on le lave à la soude puis à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et on le sèche. Pour l'avoir tout à fait pur, on le transforme en base, en le faisant bouillir avec une solution alcoolique de soude, puis on le précipite de sa solution alcoolique par de l'acide chlorhydrique, on le sèche et il se présente alors sous forme d'une matière cristalline à reflets métalliques.

Le bleu, ainsi obtenu, est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, mais il est facile de le rendre soluble en le transformant en dérivé sulfoconjugué, par une méthode identique à celle indiquée précédemment pour le bleu de Lyon.

Enfin, on peut encore obtenir, en une seule opération, ce même bleu directement soluble dans l'eau. On suit pour cela une méthode qui avait d'abord été indiquée par MM. Girard et de Laire, mais qui n'a reçu d'application industrielle que lorsqu'elle fut reprise et publiée à nouveau par M. E. Kopp en 1866, et qui consiste à traiter les acides sulfoconjugués de la diphénylamine par l'acide oxalique.

Dans une chaudière en fonte émaillée, on chauffe, vers 130°, pendant vingt heures, 1 partie de diphénylamine, 2 parties oxalique et 1/2 partie d'acide sulfurique. L'opération terminée, on reprend la masse par l'eau bouillante, on neutralise par l'ammoniaque, on filtre et on précipite, par l'acide sulfurique, le bleu qui est insoluble dans les liqueurs acides. On le recueille, puis on le sature exactement par de l'ammoniaque, de la soude ou de la chaux, suivant le sel que l'on veut obtenir. La liqueur est évaporée à siccité et le résidu, réduit en poudre, peut être livré au commerce. Pour la teinture du coton, c'est surtout le sel de calcium qu'on emploie le plus ordinairement.

Bleus de méthyldiphénylamine, éthyldiphénylamine et amyldiphénylamine. — D'après M. Ch. Girard (1), ces monamines tertiaires mixtes se transforment en matières colorantes par l'action des agents oxydants ou deshydrogénants et spécialement l'acide oxalique.

Pour préparer la méthyldiphénylamine, on fait réagir, dans un autoclave en fonte émaillée, pendant 10 à 12 heures à une température de 200° à 250° :

Diphénylamine	100 kilog.
Acide chlorhydrique ($d = 1,17$)	68 —
Alcool méthylique pur	24 —

La pression atteint 10 à 15 atmosphères. On laisse refroidir, on traite la masse par de la soude et on distille. La méthyldiphénylamine, ainsi obtenue, contient encore un peu de diphénylamine ; pour séparer cette dernière, il suffit de

(1) *Brevet* du 19 juin 1874, *Société chimique*, t. XXXV, p. 2, 1875.

traiter le produit par deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, on agite, la masse s'échauffe et, par le refroidissement, le chlorhydrate de diphénylamine cristallise. On filtre et on décompose le chlorhydrate de méthyldiphénylamine liquide, d'abord par l'eau, puis par la soude. Ainsi purifiée, la méthyldiphénylamine bout à 282°.

Pour préparer l'éthyldiphénylamine, on remplace l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, dont on prend 30 à 32 kilog. ; c'est un liquide huileux distillant vers 295-297°.

Enfin, l'amyldiphénylamine se prépare aussi par la même méthode avec l'alcool amylique dont on prend 56 kil. Elle est huileuse et distille de 330° à 340°.

Toutes ces bases, chauffées avec de l'acide oxalique, donnent naissance à des matières colorantes bleues. Dans une chaudière en fonte émaillée, on introduit 10 kilog. de méthyldiphénylamine et 20 à 30 kilog. d'acide oxalique. On chauffe au bain d'huile à 110° ou 115° pendant 10 à 15 heures. Il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et un peu d'acide formique ; la masse devient épaisse et mordorée, on la coule et, pour la purifier, on la soumet à des traitements à la benzine et à l'alcool. L'éthyldiphénylamine fournit, dans les mêmes conditions, une matière colorante, dont la nuance est plus bleue que celle obtenue avec la méthyldiphénylamine. Quant à l'amyldiphénylamine, elle donne un bleu toujours plus verdâtre que celui préparé avec les autres bases.

Tous ces bleus, quelle que soit la base dont ils dérivent, sont peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau, mais chauffés quelques heures avec 2 à 5 parties d'acide sulfurique, ils donnent des dérivés sulfoconjugués dont les sels d'ammoniaque, de sodium ou de calcium sont solubles dans l'eau. Enfin, de même que pour les bleus de diphénylamine, on peut obtenir, avec les bases précédentes, des bleus directement solubles dans l'eau, en chauffant ces bases quelques heures, à 140°, avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique. La matière colorante peut ensuite être pu-

rifiée en mettant à profit les différences de solubilité des sels calcaires des acides sulfoconjugués produits dans la réaction.

Constitution des bleus d'aniline. — Comme l'a démontré M. Hofmann (1), le bleu d'aniline ou bleu de Lyon est de la rosaniline triphénylée.

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3,H^2O.$$

Sa formation peut être représentée par l'équation.

$$C^{20}H^{19}Az^3.H^2O+3C^6H^5(AzH^2)=C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3.H^2O+3AzH^3.$$

Pendant l'opération, la couleur du produit passe du rouge au violet, finalement au bleu.

Certains chimistes et industriels avaient admis que ces nuances intermédiaires provenaient d'un mélange de rouge d'aniline et de rosaniline, non encore transformée en bleu. D'après M. Hofmann, il n'en est pas ainsi et ces différentes colorations sont dues à une phénylation plus ou moins complète de la rosaniline, donnant naissance aux composés suivants ;

une rosaniline	monophénylée	$C^{20}H^{18}(C^6H^5)Az^3H^2O$	rouge violacée.
—	diphénylée	$C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2Az^3H^2O$	bleue violacée.
—	triphénylée	$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3H^2O$	bleue.

Les bleus solubles à l'eau ou bleus Nicholson qui, sous les noms de bleus solubles, bleus alcalins, sont aujourd'hui très employés en teinture, sont de la rosaniline triphénylée dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés, dans l'un ou plusieurs des groupes phényle C^6H^5, par le groupe sulfuryle SO^6H.

Quant aux bleus de diphénylamine, leur constitution est la même que celle du bleu de Lyon, c'est-à-dire de la rosaline triphénylée. On les prépare, comme nous l'avons vu, en soumettant à l'action de corps déshydrogénants ou oxydants un mélange de diphénylamine $(C^6H^5)^2AzH$ ou aniline phénylée et de toluylphénylamine $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^7\end{matrix}\right)AzH$ ou toluidine

(1) *Comptes-rendus*, 11 mai 1863.

phénylée ce qui revient à opérer sur un mélange d'aniline et de toluidine, dans lequel la phénylation a été effectuée avant la transformation en rosaniline au lieu de l'être après, comme cela se pratique dans la préparation du bleu de Lyon.

Teinture en bleu d'aniline. — Les bleus d'aniline les plus employés, pour la teinture du coton, sont les bleus alcalins, le bleu marine et les bleus de diphénylamine.

Les mêmes mordants, que ceux indiqués précédemment pour la teinture en fuchsine et violet d'aniline, peuvent également être employés pour la teinture en bleu d'aniline. Si l'on fait usage de bleus alcalins, dont les sels sulfoconjugués sont généralement des combinaisons sodiques ou ammoniacales, on doit rendre le bain de teinture légèrement acide par une addition convenable d'alun, d'acide acétique ou tartrique, ou encore, après la teinture, passer le coton en bain faible d'acide sulfurique. En général, on se dispense de l'emploi d'un mordant et l'on se contente d'effectuer la teinture en bain de bleu additionné d'alun. Le bain étant monté à raison de 1 kil. 1/2 à 2 kil. de bleu pour 100 kil. de coton et acidifié par une quantité suffisante d'alun, on entre le coton et on teint, en élevant peu à peu la température jusqu'à l'ébullition.

D'après M. Charles Girard (1), la teinture du coton en bleu alcalin peut encore être effectuée de la façon suivante. On mordançe dans une solution de tannin, à 3 0/0 du poids du coton, que l'on maintient à l'ébullition pendant un quart d'heure environ, on tord, puis on passe les écheveaux dans un bain contenant, pour 10 kil. de coton :

$1^k,500$ alun,
250 émétique,
750 cristaux de soude,
250 acide tartrique,

qu'on dissout à part, enfin on ajoute la solution de la ma-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 519.

tière colorante bleue. On chauffe à 65-70, on entre le coton et l'on traîne, en laissant tomber la température ; le bain sert constamment, il suffit d'ajouter du mordant au fur et à mesure qu'il s'épuise. On commence généralement à teindre sur le même bain les teintes foncées, moyennes puis claires.

Les nuances obtenues avec les bleus alcalins présentent toujours très peu de solidité.

Pour la teinture avec le bleu marine, on peut employer les mêmes méthodes que celles que nous venons d'indiquer ; par l'emploi des mordants de tannin, on peut réaliser, avec ces bleus, des nuances très nourries et généralement plus foncées que celles fournies par les bleus alcalins. Il en est de même des bleus de diphénylamine dont le sel sulfoconjugué est une combinaison calcique ou barytique. Il suffit de mordançer le coton en acétate d'alumine et tannin, ou encore en tannin et émétique ou gélatine. On lave et teint en bain de bleu rendu légèrement acide, ou encore en bain neutre, en ayant soin, dans ce cas, après la teinture, d'aviver la nuance par un passage en acide sulfurique faible (*échantillons* 15, 16, 17). Les teintures réalisées avec les bleus d'aniline présentent, en général, peu de solidité et sont fortement dégradées par l'action des solutions de savon.

Verts d'aniline.

Le premier vert d'aniline est dû à M. Cherpin dont, quelques mois plus tard, la découverte fut brevetée par M. Eusèbe, en 1862. Ce vert était préparé en dissolvant de la fuchsine dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu et ajoutant à la liqueur de l'aldéhyde. La solution devient bleue puis violette, on y ajoute alors une solution d'hyposufite de sodium, qui détermine la formation de la matière colorante verte, on filtre pour éliminer une forte proportion de matières bleues insolubles et on précipite la matière colorante verte par le tannin. Le vert, ainsi obtenu, portait le

nom de vert à l'aldéhyde ou vert Eusèbe. Pour éviter sa précipitation et sa dessication, un grand nombre de teinturiers préparaient ce vert eux-mêmes et faisaient usage directement de sa solution pour teindre, mais aujourd'hui son emploi est tout à fait abandonné.

Il fut d'abord remplacé par le vert à l'iode, dont la production industrielle prit un moment une très grande importance. La première observation de ce nouveau vert remonte à la découverte des violets méthylés, mais ce n'est qu'en 1866 que l'industrie parvint à l'isoler du violet, avec lequel il prend naissance, et à déterminer les conditions de sa formation de manière à pouvoir le produire sur une grande échelle.

Dans de grands autoclaves en fonte émaillée, on introduit : 1 p. d'acétate de rosaniline, 2 p. d'iodure de méthyle et 2 p. d'alcool méthylique. On chauffe 8 à 10 heures à 100°. L'opération terminée, on distille ; les matières volatiles, constituées par de l'acétate de méthyle et de l'éther méthylique, sont éliminées, et on traite la masse par l'eau bouillante. Le vert se dissout, tandis que la majeure partie de la matière colorante violette reste insoluble, on filtre et on ajoute à la liqueur du sel marin et du carbonate de sodium pour saturer l'acide libre. Tout le violet se trouve ainsi précipité, on filtre de nouveau et on précipite le vert, soit par l'acide picrique à l'état de picrate, soit par un sel de zinc avec lequel il forme un sel double, insoluble dans l'eau salée.

Quant aux matières colorantes violettes qui prennent naissance en même temps que le vert et qui se sont trouvées précipitées à l'état d'iodures, on les transforme, par l'hydrate de sodium, en bases correspondantes, qui, soumises de nouveau à l'action de l'iodure de méthyle, donnent naissance à de nouvelles quantités de vert.

Constitution du vert a l'iode. — D'après MM. Hofmann et Ch. Girard (1), le vert à l'iode est du diiodométhylate de triméthylrosaniline.

$$C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3(CH^3I)^2H^2O$$

(1) *Comptes-rendus*, 1869.

Sous diverses influences, il se transforme très facilement en une matière colorante violette, en perdant une molécule d'iodure de méthyle ; le violet, ainsi obtenu, est du monoiodométhylate de triméthylrosaniline,

$$C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3 (CH^3 I)$$

différent du violet Hofmann, qui est de l'iodhydrate de triméthylrosaniline.

$$C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3 (HI)$$

Vert de méthylaniline. — Le vert à l'iode est aujourd'hui abandonné et remplacé par le vert de méthylaniline ou vert lumière qui est du dichlorométhylate de triméthylrosaniline,

$$C^{20} H^{16} (CH^3)^3 Az^3 (CH^3 Cl)^2$$

qui n'exige pas, pour sa préparation, l'emploi d'un corps d'un prix aussi élevé que l'iode. En outre, au lieu de prendre, comme point de départ de cette fabrication, la rosaniline, on a recours aujourd'hui au violet de diméthylaniline ou chlorométhylate de triméthylrosaniline. Pour fixer dans ce corps une nouvelle molécule de chlorure de méthyle, on eut d'abord recours au nitrate de méthyle ; du nitrométhylate prenait naissance, qu'on transformait ensuite en dichlorométhylate, par double décomposition, au moyen du chlorure de sodium. Mais les dangers que présentait l'emploi d'un corps aussi explosif que le nitrate de méthyle et les accidents auxquels il a donné lieu, le firent abandonner. Il est aujourd'hui universellement remplacé par le chlorure de méthyle, corps gazeux, dont l'emploi devait présenter de grandes difficultés, mais que MM. Monnet et Reverdin (1) à la Plaine près Genève, qui en ont indiqué l'emploi, ont su surmonter avec succès.

Le chlorure de méthyle est obtenu en chauffant plusieurs heures dans un autoclave, à 100°, un mélange de 1 molécule

(1) Pli cacheté déposé à l'Académie le 30 novembre 1874, ouvert le 17 dérembre 1878.

d'alcool méthylique et 1 molécule d'acide chlorhydrique du commerce à 23° B. La pression atteint 30 à 35 atmosphères. Le chlorure de méthyle formé est alors dirigé, par un tube de cuivre, dans un récipient où il se condense sous une pression de 3 à 7 atmosphères. Le rendement est de 75 0/0 de la quantité théorique.

Pour préparer le vert, on introduit dans un autoclave, muni d'un tube plongeant au fond de l'appareil et portant un robinet, une solution, dans l'alcool méthylique, de violet de méthylaniline rendu basique par un alcali. Par le tube, on y fait arriver une quantité convenable de chlorure de méthyle qui s'y dissout. On ferme le robinet et plonge l'autoclave dans une cuve remplie d'eau dont on élève la température à 95°, que l'on maintient une heure. La pression atteint 4 ou 5 atmosphères.

$$\underbrace{C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3(CH^3Cl)}_{\text{Violet de méthylaniline ou monochlorométhylate de triméthylrosaniline}}+CH^3Cl+2NaOH=$$

$$\underbrace{C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3(CH^3OH)^2}_{\text{base du vert de méthylaniline ou diméthylhydrate de triméthylrosaniline}}+2NaCl$$

L'opération terminée, on remplace l'eau chaude par de l'eau froide, l'excès de pression est éliminée par un petit robinet spécial, et le produit de la réaction, après avoir été distillé avec un alcali, est filtré pour séparer la base du violet ; la liqueur claire, contenant la base du vert, est alors traitée par un acide et un sel de zinc, de façon à former un sel double de vert et de zinc, puis la matière colorante est précipitée par le sel marin.

Teinture en vert d'aniline. — Le tannin est le seul mordant susceptible d'être employé dans la teinture en vert d'aniline. Les cotons sont d'abord passés dans une solution de tannin à 4 ou 5 gr. par litre ou de tout autre matière astringente, puis, sans laver, dans un bain de gélatine à 5 gr. par litre, ou d'émétique à 8 ou 10 gr. par litre, ou encore

d'oxymuriate d'étain à 2° ou 3° B. On lave et le coton est alors prêt à recevoir la teinture.

La barque à teindre étant remplie d'eau, on y ajoute le vert préalablement dissous, dans la proportion de 2 à 3 kilogrammes pour 100 kilogrammes de coton, on entre et on teint, soit à froid, soit en élevant peu à peu la température jusqu'à 50° ou 60°. On tord et fait sécher (*échantillons* n° 18).

Les teintures en vert d'aniline, ainsi obtenues, présentent une assez grande solidité et résistent bien aux solutions bouillantes de savon.

Coralline (acide rosolique, aurine).

La découverte de la coralline remonte à M. Runge qui, en 1834, annonça avoir extrait, des résidus de la fabrication de l'acide phénique, une matière colorante à laquelle il avait donné le nom d'acide rosolique. Mais c'est à M. Persoz, en 1859, que l'on est redevable de son premier mode de préparation et de son introduction dans le commerce. Son procédé de fabrication fut utilisé par la maison Guinon, Marnas et Bonnet de Lyon et resta secret jusqu'au jour ou MM. Kolbe et Schmith, en 1861, à la suite d'expériences faites dans le but de transformer le phénol en acide salicylique, obtinrent cette même matière colorante et publièrent le résultat de leurs recherches. Leur procédé consistait à chauffer pendant 5 ou 6 heures, à 140° ou 150°, un mélange de 1 partie d'acide oxalique, 1 partie 1/2 de phénol et 2 parties d'acide sulfurique. Il se forme une masse visqueuse qu'on verse dans beaucoup d'eau, et la coralline se sépare sous forme de résine.

D'après M. Alfraise (1), on arrive à un rendement beaucoup plus élevé, pouvant atteindre 80 à 85 0/0, en opérant de la façon suivante : dans une chaudière émaillée, on in-

(1) *Moniteur scientifique*, 1871, p. 265.

troduit d'abord le mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique, on chauffe à 150°, et, quand les premières bulles gazeuses commencent à se dégager, on ajoute le phénol. Les proportions à employer sont : 100 p. de phénol, 52 à 55 p. d'acide sulfurique et 67 à 70 p. d'acide oxalique cristallisé.

D'après M. Commaille (1), les quantités d'acide oxalique employées dans la fabrication de la coralline seraient beaucoup trop élevées et une grande partie de cet acide échapperait à la réaction. Ce fait fut confirmé par M. Zulkowski (2) qui, en outre, a proposé l'emploi d'acide oxalique déshydraté, en place d'acide oxalique cristallisé, comme étant plus avantageux pour obtenir de forts rendements, ainsi que l'avait aussi reconnu M. Commaille.

A 100 parties de phénol, on ajoute d'abord 50 parties d'acide sulfurique à 66°, puis 15 à 16,6 parties d'acide oxalique déshydraté. On chauffe, pendant 24 heures, à 120° ou 130°, dans un appareil à reflux et, quand tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir et on verse le produit de la réaction dans de l'eau où la coralline se précipite sous forme d'une masse résineuse. Le rendement est de 70 0/0.

M. Zulkowski (3), en étudiant les principes constituants de la coralline commerciale, est arrivé aux résultats suivants. En dissolvant la coralline dans la soude et saturant la liqueur par l'acide sulfureux, il a obtenu une forte proportion d'une matière résineuse rouge, dont la proportion peut atteindre 50 0/0 du poids de la coralline, à laquelle il a donné le nom d'acide speudorosolique, et, dans la liqueur filtrée, il a reconnu la présence de quatre autres corps cristallisés : l'aurine $C^{19}H^{14}O^{3}$, l'aurine oxydée $C^{19}H^{16}O^{5}$, la méthylaurine ou acide rosolique $C^{20}H^{16}O^{3}$ et l'acide leucorosolique $C^{20}H^{18}O^{3}$. Tous ces corps sont solubles dans

(1) *Moniteur scientifique*, 1873, p. 992.
(2) *Liebig's Ann. Chem.*, t. CXCIV, p. 114 et t. CCII, p. 179.
(3) *Loc. cit.* et *Bulletin de la Soc. chim.* 1877 (2), p, 573 et 1878 (2), p. 419.

l'alcool, cristallisent en cristaux à reflets mordorés et se dissolvent en rouge dans les alcalis.

La coralline est loin, comme on le voit, de présenter la composition d'un principe chimique défini ; c'est un mélange de plusieurs corps identiques ou du moins présentant de grandes analogies avec l'aurine et l'acide rosolique et ce n'est que par l'étude de ces deux produits qu'il sera possible de se former une opinion sur son mode de formation et sa constitution.

Aurine. — L'aurine a d'abord été extraite de la coralline en 1871, par MM. Dale et Schorlemner qui lui avaient attribué la formule $C^{20}H^{4}O^{3}$. Mais plus tard, ayant observé que, chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique, elle se transformait en rosaniline (1), ce qui rendait inadmissible la formule précédente, ils reprirent son étude et préparèrent de l'aurine pure par deux méthodes différentes (2). En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique de coralline ; il se sépara des cristaux bleu d'acier qui furent décomposés par l'acide chlorhydrique et le produit, bien lavé, fut cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. Ou encore en soumettant la coralline commerciale à des lavages à l'alcool et faisant cristalliser dans l'alcool le résidu cristallin ainsi obtenu.

L'aurine, obtenue par l'une ou l'autre de ces méthodes, donna à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{19}H^{14}O^{3}$, qui est aussi celle de la même matière colorante préparée en faisant réagir les acides oxalique et sulfurique sur du phénol pur.

Cette formule s'est du reste trouvée contrôlée par les expériences de MM. E. et O Fischer (3) qui ont pu transformer la rosaniline, obtenue avec l'aurine, en leucaniline, puis

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 422.

(2) *Journal of chemical society* 1879, p. 148 et *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1164.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 194. 473 et *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1299.

en un hydrocarbure qu'ils ont reconnu être le triphénylméthane $C^{19}H^{16}$. L'aurine dérive donc de la pararosaniline et, d'après eux, aurait pour formule :

$$C^6H^3(OH) = C \begin{cases} C^6H^4(OH) \\ C^6H^4(OH) \end{cases}$$

D'après MM. Caro et Grœbe (1), sa constitution serait un peu différente et devrait être représentée par la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ O \end{array} \!\!\diagdown C \begin{cases} C^6H^4(OH) \\ C^6H^4(OH) \end{cases}$$

Quant à son mode de formation, il serait le même que celui des phtaléines et résulterait, comme l'avait admis précédemment M. Baeyer, de l'action, sur le phénol, de l'acide carbonique naissant, provenant de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

$$CO^2 + 3\,C^6H^5(OH) = \begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ O \end{array} \!\!\diagdown C \begin{cases} C^6H^4(OH) \\ C^6H^4(OH) \end{cases} + 2\,H^2O$$

L'aurine, obtenue par l'évaporation spontanée de ses solutions alcooliques, se présente en cristaux d'un rouge foncé. A 220°, elle n'est pas encore liquéfiée, à une température plus élevée, elle fond en émettant une odeur de phénol. Elle se dissout dans les alcalis en rouge et les acides la précipitent de cette solution sous forme d'une poudre cristalline. Elle peut aussi se combiner aux acides pour former des sels très stables, colorés en rouge et facilement cristallisables. Traitée par l'aniline, elle se transforme en une matière colorante bleue l'*azurine* ou *azuline* qui, d'après MM. Dale et Schorlemner, serait de la triphénylrosaniline.

Chauffée vers 140° avec de l'ammoniaque, elle donne naissance à une matière colorante rouge la *coralline rouge*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1116 et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 557.

qui fut découverte, en même temps que la coralline jaune, par M. Persoz qui lui avait donné le nom de *péonine*.

Pour l'obtenir, on fait un mélange de 1 partie de coralline jaune et 2 parties 1/2 d'ammoniaque du commerce, que l'on introduit dans un autoclave ; on chauffe au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 150°, pendant 3 heures, et on laisse refroidir ; on obtient ainsi un liquide d'un rouge foncé qui, traité par un acide, donne un précipité rouge foncé de coralline rouge.

D'après M. Alfraise, la coralline rouge serait une amide de la coralline jaune.

Acide rosolique. — D'après MM. Græbe et Caro (1), la meilleure méthode pour obtenir l'acide rosolique, consiste à dissoudre 500 grammes de rosaniline, ou une quantité équivalente d'un sel de rosaniline, dans un mélange de 1.500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et d'un même volume d'eau. La solution brun-jaunâtre est étendue, après filtration, à un volume de 150 litres. On y ajoute alors, en agitant constamment, une solution étendue de nitrite de sodium ou de potassium jusqu'à ce que toute la rosaniline soit presque, mais pas entièrement disparue. Pour déterminer ce point, on projette de temps en temps une goutte du mélange sur du papier joseph ; tant qu'il y a de la rosaniline, la zône extérieure de la goutte se colore en rouge, on continue alors d'ajouter du nitrite, jusqu'à ce que cette réaction ne se manifeste plus que très faiblement. On chauffe le liquide à l'ébullition, il se produit un abondant dégagement d'azote, et, quand tout dégagement de gaz a cessé, on filtre rapidement. L'acide rosolique se sépare, par le refroidissement, en beaux cristaux brillants d'un brun verdâtre.

Pour le purifier, on le dissout dans la soude caustique et on sature la solution par l'acide sulfureux. La liqueur, qui

(1) *Moniteur scientifique*, 1876, p. 1140 et *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIX, p. 184.

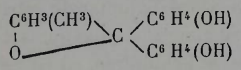
était d'un rouge intense, se décolore bientôt, et les impuretés se séparent en flocons bruns ; on filtre, on ajoute un acide minéral, on chauffe légèrement et, par le refroidissement, l'acide rosolique se sépare à l'état de pureté.

L'acide rosolique cristallise très bien dans l'alcool étendu ou dans une solution alcoolique, saturée à chaud, qu'on additionne d'eau bouillante. Dans le premier cas, il se forme des cristaux rubis ; dans le second cas, des lamelles brillantes verdâtres. L'eau ne le dissout pas. Dans les alcalis, il se dissout en rouge. Chauffé, il se décompose, au-delà de 270°, sans fondre, en dégageant du phénol. Il présente les caractères d'un acide faible et ne fournit que très difficilement des sels bien caractérisés.

D'après MM. E. et O. Fischer (1), l'acide rosolique de MM. Grœbe et Caro dériverait de la rosaniline ordinaire et représenterait un dérivé trihydroxylé du carbure $C^{20}H^{16}$. Sa constitution serait alors représentée par la formule :

$$C^6H^3(OH) = C \begin{cases} C^6H^4(OH) \\ C^7H^6(OH) \end{cases}$$

Tandis que pour MM. Grœbe et Caro, cet acide rosolique serait le dérivé méthylé de l'aurine, de même que la rosaniline est, d'après eux, le dérivé méthylé de la pararosaniline et sa formule devrait être :



Teinture en coralline. — La coralline est peu employée dans la teinture sur coton. Son meilleur mordant est l'étain, avec lequel on peut obtenir, en faisant usage de coralline rouge, une nuance rouge assez belle. Pour teindre, on passe d'abord le coton dans une décoction de sumac ou de tannin

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 195 et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 583.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1116 et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 557.

à 5 gr. par litre, puis, sans laver, dans une solution de sel d'étain à 2° B. On lave et le coton est alors prêt à recevoir la teinture. La barque à teindre étant remplie d'eau, on y ajoute la coralline, préalablement dissoute dans de la lessive de soude caustique ou de carbonate de soude, dans la proportion d'environ 4 litres de solution alcaline à 10° B par kilogramme de matière colorante, puis on neutralise le bain, aussi exactement que possible, par une addition convenable d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu. Cette dernière opération doit être faite avec soin ; en effet, si le bain reste alcalin, la matière colorante ne se fixe pas sur le coton et, s'il est acide, la nuance vire à l'orange. On entre à froid et on monte peu à peu jusqu'à la température de 60° à 70°. En remplaçant la coralline rouge par la coralline jaune, on obtient, par le même procédé, des nuances jaune-orange assez vives.

Les couleurs obtenues avec la coralline ont l'inconvénient de virer, très facilement, au jaune, par l'action des acides et au rouge, sous l'influence des alcalis. Pour y remédier il suffit, paraît-il, d'ajouter au bain de teinture une certaine quantité de magnésie ou d'oxyde de zinc.

Vert malachite.

En 1877, M. O. Fischer (1) avait observé qu'en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur la diméthylaniline, en présence de corps avides d'eau, comme le chlorure de zinc, il se produisait une base, ayant pour formule $C^{23}H^{26}Az^2$ dont les sels, surtout en solution alcoolique, s'oxydaient rapidement pour donner naissance à une matière colorante verte. Ce vert prit le nom de *vert d'essence d'amandes amères* ou *vert victoria*, et était préparé de la façon suivante (2).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 1625.

(2) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 452 et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. t. XII, p. 1685.

On mélange une molécule d'essence d'amandes amères et 2 molécules de diméthylaniline, avec une quantité de chlorure de zinc égale à la moitié environ de celle de la diméthylaniline employée. On chauffe peu à peu au bain-marie, en agitant, jusqu'à ce que l'odeur d'essence d'amandes amères ait à peu près complètement disparu, puis on fait bouillir avec de l'eau. Pendant le refroidissement, la leucobase formée peut être facilement séparée par décantation et se prend aussitôt en une masse dure, cristalline, qui, oxydée par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, donne naissance à la matière colorante verte.

Mais c'est à M. Dœbner que revient l'honneur d'avoir, le premier, donné essor à cette belle matière colorante, à laquelle il donna le nom de *vert malachite* et pour la préparation de laquelle il indique, dans son brevet du 29 mars 1878, de faire réagir du trichlorure de benzyle, résultant de l'action du chlore sur le toluène bouillant, sur de la diméthylaniline, en présence de chlorure de zinc.Ce vert fut bientôt livré au commerce par la société d'aniline de Berlin et MM. Ruch et fils à Paris.

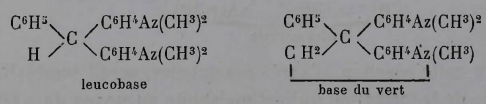
D'après M. Dœbner (1), pour préparer le vert malachite, on fait arriver lentement 1 molécule de trichlorure de benzyle sur 2 molécules de diméthylaniline mélangée à moitié son poids de chlorure de zinc, et une certaine quantité d'un corps inerte tel que le sable. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et, quand la réaction est terminée, la masse, d'un vert sombre, est débarassée, par la vapeur d'eau, des corps n'ayant pas pris part à la réaction. On dissout le tout dans l'eau, et on précipite la couleur par le sel marin, elle est alors constituée par un sel double de zinc et de la base colorante. Pour isoler cette dernière, on traite le sel par de la lessive de soude ou de l'ammoniaque, elle se sépare sous

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 431 et 1861 p. 522. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1236 et t. XIII, p. 2222.

forme d'un précipité rouge qui, à l'état de pureté, cristallise dans la benzine en tétraèdres. Cette base fond à 132°, elle est à peine soluble dans l'eau et se dissout en vert dans l'alcool. Ses sels possèdent une belle coloration verte et sont, pour la plupart, très solubles dans l'eau, un excès d'acide minéral fait passer la couleur au jaune, mais l'addition d'eau régénère la couleur primitive.

Le vert malachite est aujourd'hui très employé et remplace, dans plusieurs de ses applications, le vert de méthyle, sur lequel il présente certains avantages. Il résiste, en effet, très bien aux acides et au savon et en outre, les nuances foncées qu'il permet d'obtenir sont d'un vert pur, tandis que celles du vert de méthyle sont toujours bleuâtres.

Constitution du vert malachite (1). — D'après M. Dœbner, la base du vert malachite aurait pour formule $C^{23}H^{24}Az^2$ et, traitée par les agents réducteurs, donnerait naissance à une leucobase $C^{23}H^{26}Az^2$ qui, d'après lui, serait identique avec la tétraméthylediamidotriphénylemethane, obtenue, par M. O. Fischer, par l'action de l'essence d'amandes amères sur la diméthylaniline. Vu les relations étroites de ces corps avec la rosaniline et l'acide rosolique, il leur avait assigné les formules de constitution suivantes :



D'après MM. E. et O. Fischer, au contraire, la tétraméthylediamidotriphénylemethane qui, par oxydation, donne naissance au vert d'essence d'amandes amères, ne serait pas

(1) O. Doebner. — *Moniteur scientifique*, 1879, p. 431 et 1880, p. 291 et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1236, 2274 et t. XII, p. 1468.

E. et O. Fischer. — *Moniteur scientifique*, 1879, p. 435 et 1880, p. 288, 297, 452, 458 et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 952, 1623; t. XI, p. 950, 1081, 2095; t. XII, p. 796, 1635, 2344.

identique avec la leucobase de M. Dœbner et, d'après eux, la base du vert malachite ne renfermerait que trois groupes méthyle; elle serait identique à celle du vert d'essence d'amandes amères et aurait pour constitution :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ (CH^3)^2AzC^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4 \\ | \\ \diagdown Az(CH^3) \end{matrix}$$

Cette opinion se trouvait confirmée par leurs expériences sur le mode de formation et la constitution du vert méthyle, qu'ils ont obtenu au moyen de l'héxaméthyletriamidotriphényleméthane $C^{25}H^{31}Az^3$ préparée synthétiquement par l'action de la diméthylaniline sur le chloral, en présence du chlorure de zinc fondu. Cette base, en effet, traitée par les agents oxydants, donne, en même temps qu'il se dégage de l'aldéhyde formique provenant de l'élimination d'un groupe méthyle, du violet méthyle qui, par conséquent, doit être un dérivé pentaméthylique de la rosaniline.

$$\underbrace{\begin{matrix} (CH^3)^2Az.C^6H^4 \diagdown \\ (CH^3)^2Az.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown H \end{matrix}}_{\text{héxaméthyletriamidotriphényleméthane}} + O^2 =$$

$$\underbrace{\begin{matrix} (CH^3)^2Az.C^6H^4 \diagdown \\ (CH^3)^2Az.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4 \\ | \\ \diagdown Az(CH^3) \end{matrix}}_{\text{violet méthyle}} + H^2O + CH^2O$$

Or cette réaction, d'après ces auteurs, serait semblable à celle de la formation du vert malachite au moyen de la tétraméthylediamidotriphényleméthane.

$$\underbrace{\begin{matrix} (CH^3)^2AzC^6H^4 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown H \end{matrix}}_{\text{tétraméthylediamidotriphénylméthane}} + O^2 =$$

$$\underbrace{\begin{matrix} (CH^3)^2Az.C^6H^4 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup Az(CH^3) \\ | \\ \diagdown C^6H^4 \end{matrix}}_{\text{vert malachite}} + H^2O + CH^2O$$

Cependant, MM. E. et O. Fischer reconnurent bientôt, à la

suite de nouvelles expériences de M. Doebner, que le vert malachite renferme, comme celui-ci l'avait primitivement annoncé, quatre groupes méthyle. Aussi, s'appuyant sur la contitution de la rosaniline, qui, comme on le sait, renferme de l'oxygène, ils représentent celle du vert malachite par la formule suivante :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2AzC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad C \\ \qquad C^6H^5 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown OH \end{array}$$

Quant à ses sels, leur constitution, de même que pour la rosaniline, ne peut être semblable, et, d'après eux, la manière la plus rationelle de les représenter peut être figurée par l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2AzC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad C \\ \qquad C^6H^5 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ \diagdown OH \end{array} + HCl =$$

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2AzC^6H^4 \diagdown \\ \qquad\qquad C \\ \qquad C^6H^5 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup C^6H^4 \\ \diagdown Az \end{array} \begin{array}{l} \diagup (CH^3)^2 \\ \diagdown Cl \end{array} + H^2O$$

Cette conception fait nettement ressortir l'analogie du vert malachite et de la rosaniline.

Teinture en vert malachite. — Le vert malachite ne présente aucune affinité pour l'alumine, le fer, ou le chrome. Son meilleur mordant est le tannin avec lequel on peut réaliser des tons très foncés, résistant bien au savon et aux acides faibles. Pour fixer le tannin sur la fibre, on peut employer la gélatine, l'émétique ou le fer.

Les cotons sont passés d'abord en bain de tannin à 3 ou 5 grammes par litre, puis dans une solution de gélatine à 3 ou 5 grammes par litre, ou d'émétique à 8 ou 10 grammes par litre, on lave et teint en bain de vert malachite que l'on a préalablement fait dissoudre dans une quantité d'eau suffisante. On entre à froid et monte peu à peu jusqu'à l'ébullition, qu'il est bon de maintenir quelque temps. La nuance perd ainsi un peu de son intensité, mais acquiert de la vivacité et décharge moins au lavage. Après la teinture, on

peut donner un bain faible de savon, à 50° ou 60°, qui élimine toute la matière colorante incomplètement fixée sur la fibre. En faisant varier les proportions de tannin, on peut facilement obtenir toutes les nuances de vert désirables.

Enfin, pour obtenir des tons très foncés, on peut, après avoir donné au coton un bain de tannin à 5 grammes par litre, le passer en bain de pyrolignite de fer à 3° ou 5° B ; on lave et teint comme précédemment. Par suite du pied apporté par le mordançage, les verts, ainsi obtenus, sont presque noirs (*échantillon* n° 19).

CHAPITRE VIII

PHTALÉINES

Le nom de phtaléines a été donné en, 1871, par M. Bæyer à des matières colorantes résultant de l'union de l'anhydride phtalique et des phénols mono ou polyatomiques, avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau. Cette réaction peut s'effectuer, tantôt par l'action seule de l'acide phtalique sur le phénol, tantôt elle nécessite la présence d'un agent déshydratant. MM. Bæyer et Caro (1) ont en outre reconnu que l'acide phtalique peut s'unir aux phénols suivant deux rapports. Avec deux molécules de phénol, il donne une phtaléine, avec une seule molécule de phénol, il donne un dérivé anthraquinonique. Les phénols, du reste, peuvent se partager en deux classes : les uns, résorcine et acide pyrogallique, donnent des phtaléines sans l'intervention d'un agent déshydratant, mais jamais d'anthraquinone ; les autres, phénol, hydroquinone, pyrocatéchine, exigent l'intervention d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc et donnent alors, suivant les proportions employées, une phtaléine ou une anthraquinone.

Dans le principe, M. A Bæyer avait d'abord admis, pour expliquer la formation des phtaléines, que l'oxygène de l'anhydride phtalique, uni aux deux atomes de carbone, se combinait avec deux atomes d'hydrogène provenant du noyau benzénique des deux molécules de phénol.

(1) *Bulletin de la Société chimique,* t. XVI page 85 et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. VII, p. 968.

La formule de constitution de la phénolphtaléine se trouvait ainsi déduite de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O}_{\text{Anhydride phtalique}}+2\underbrace{\left(C^6H^5-OH\right)}_{\text{phénol}}=\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO-C^6H^4.OH\\CO-C^6H^4.OH\end{matrix}\right.}_{\text{phénolphtaléine}}+H^2O$$

Mais à la suite de nouvelles recherches sur cette classe importante de matières colorantes (1) et, d'après les relations étroites observées par M. Bæyer lui-même entre la phénolphtaléine et la phtalophénone, obtenue par l'action du chlorure de phtalyle $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right.$ sur la benzine, et à laquelle il attribue la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^6H^5)^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

les phtaléines furent considérées par lui comme dérivant de la phtalide ou hydrure de phtalyle

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Les phtaléines prendraient alors naissance par une réaction analogue à celle des phénols sur les aldéhydes, en présence d'agents deshydratants

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O}_{\text{anhydride phtalique}}+2\underbrace{\left(C^6H^5-OH\right)}_{\text{phénol}}=\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.(C^6H^4-OH)^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O}_{\text{phénolphtaléine}}+H^2O$$

Cette formule de la phénolphtaléine peut encore s'écrire

$$\begin{matrix}OH.C^6H^4\\OH.C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle C\left\langle\begin{matrix}C^6H^4-CO\\O\end{matrix}\right]$$

Quant aux autres phtaléines elles présentent, comme nous le verrons plus loin, des formules de constitution analogues

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1230, t. XII, p. 642. — *Annalen der chemie*, t. CCII, p. 36. — *Moniteur scientifique*, 1877, p. 53 ; 1879, p. 1265 ; 1881, p. 57.

et il est facile de voir les analogies que présentent la structure de ces composés avec celle de la rosaniline et de l'aurine.

$$\left.\begin{matrix} AzH^2.C^6H^4 \diagdown \\ AzH^2.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4 — \\ \diagdown AzH_2.Cl. \end{matrix}\right] \text{fuchsine}$$

$$\left.\begin{matrix} OH.C^6H^4 \diagdown \\ OH.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4 \\ \diagdown O — \end{matrix}\right] \text{aurine}$$

$$\left.\begin{matrix} OH.C^6H^4 \diagdown \\ OH.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4CO \\ \diagdown O — \end{matrix}\right] \text{phénolphtaléine}$$

Les phtaléines, traitées convenablement par les agents hydrogénants, fournissent divers produits de réduction. Ainsi, par l'action de la poudre de zinc, la phénolphtaléine, en solution alcaline, fournit la phénolphtaline ou acide dioxytriphénylméthanecarbonique

$$\begin{matrix} OH.C^6H^4 \diagdown \\ OH.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4.COOH \\ \diagdown H \end{matrix}$$

qui, par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium en solution acétique, donne le phénolphtalol qui est l'alcool correspondant à l'acide précédent et dont la formule est :

$$\begin{matrix} OH.C^6H^4 \diagdown \\ OH.C^6H^4 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup C^6H^4.CH^2OH \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Le nombre des phtaléines connues aujourd'hui est déjà assez considérable ; il est en outre probable que les diverses matières colorantes des bois de teinture appartiennent à cette classe de corps ; mais, jusqu'à présent, les seuls représentants de cette importante famille dont nous ayons à nous occuper, comme ayant reçu une application industrielle, sont l'éosine et les différentes matières colorantes qui s'y rattachent, la galléine et la céruléine.

Éosine.

L'éosine (de ἠώς, aurore), qui d'abord fut nommée *rouge*

d'écarlate, est une matière colorante dont le nom indique bien la nuance. C'est de la phtaléine-résorcine ou fluorescéine tétrabromée.

La fluorescéine fut découverte par M. Bœyer ; elle a depuis été l'objet de nombreux travaux de la part de MM. F. Grimm et E. Fischer ; mais ce n'est que depuis les recherches faites en commun entre MM. Bœyer et H. Caro (1), auxquels on doit la connaissance de la fluorescéine tétrabromée, que l'on put essayer de vaincre les difficultés pratiques de sa fabrication en grand. En 1874, la fabrique d'aniline et de soude de Bade put alors livrer au commerce, sous le nom d'éosine, de la fluorescéine tétrabromée.

La fluorescéine, destinée à la fabrication de l'éosine, est obtenue par la réaction de l'anhydride phtalique sur la résorcine (2).

Pour préparer la résorcine, on introduit dans un appareil en fonte, muni d'un agitateur et d'un cohobateur en plomb, 90 kilogrammes d'acide sulfurique fumant et on y fait couler, en mince filet, 24 kilogrammes de benzine pure. La masse s'échauffe et, au bout de deux ou trois heures, toute la benzine est transformée en acide phénylsulfureux ; on chauffe à nouveau l'appareil jusqu'à 275° pour transformer l'acide phénylsulfureux en acide phényldisulfureux, puis on laisse refroidir la masse qu'on verse alors dans une grande quantité d'eau. On chauffe à l'ébullition et on sature la liqueur avec du lait de chaux. On filtre le produit sur un filtre-presse pour éliminer le sulfate de chaux et la liqueur filtrée qui renferme l'acide phényldisulfureux à l'état de sel de calcium, est précipitée par du carbonate de sodium.

(1) Bœyer. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. IV, p. 457, 553, 648. — Grimm t. VI, p. 506.
Fischer, *Thèse pour le Doctorat,* Strasbourg, 1874 et *Moniteur scientifique,* 1773, p. 579.

(2) *Rapport sur l'Exposition universelle* de 1878, par M. Bindschelder et Busch, à Bâle. — *Moniteur scientifique,* 1878, p. 1169.

On passe de nouveau par un filtre-presse qui retient le carbonate de calcium, puis on évapore le liquide. On porte 60 kilogrammes de ce produit parfaitement séché dans une chaudière en fonte, où on a préalablement dissous 150 kilogrammes de soude caustique dans très peu d'eau. On chauffe le tout à 270°, pendant huit à neuf heures, en remuant, jusqu'à ce que la masse soit devenue solide. On la dissout alors, après son refroidissement, dans 500 litres d'eau bouillante et on ajoute à cette solution un léger excès d'acide chlorhydrique, qui détermine la précipitation d'un peu de matière goudronneuse. Après refroidissement complet, on filtre et on introduit le liquide dans les appareils d'extraction.

Ces appareils se composent de grands cylindres en cuivre de 250 litres, munis d'agitateurs. On les remplit entièrement avec le liquide à extraire et on y fait passer, très lentement, un courant d'éther qui se sature, pendant son trajet, de résorcine et qu'on reçoit en cet état dans des alambics où on le distille au fur et à mesure qu'il y entre. Cet éther distillé fait continuellement le même chemin à travers le liquide, jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement épuisé. Dans les alambics, on trouve la résorcine formant un liquide presqu'incolore, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline qu'on chauffe finalement jusqu'à 215°. La masse refroidie devient très dure et cassante et forme le produit commercial. Celui-ci contient environ 92 à 94 0/0 de résorcine pure, un peu de phénol et laisse, à la distillation, environ 5 0/0 d'une matière goudronneuse.

D'après M. Calderon (1), pour purifier la résorcine commerciale, on peut la traiter par un peu de lessive de soude, neutraliser en partie par de l'acide chlorhydrique et agiter le produit avec de l'éther qui, par l'évaporation, l'abandonne en cristaux volumineux.

La résorcine, ainsi obtenue, fond à 119° et bout à 276°, 5.

(1) *Comptes-rendus*, t. XXXIV, p. 779 et 1164.

A 140-150°, elle se sublime en cristaux d'un blanc de neige. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; ses solutions, surtout en présence des alcalis, absorbent l'oxygène de l'air en prenant une coloration rougeâtre.

Pour obtenir la fluorescéine, on fait fondre 100 parties de résorcine avec 75 parties d'anhydride phtalique. On chauffe jusqu'à 210° pendant une heure, on laisse refroidir et on pulvérise la masse, qui peut être employée directement, sans aucune purification, pour la fabrication de l'éosine.

La fluorescéine est insoluble dans l'eau. Elle n'a, par elle même, comme matière colorante, aucune affinité pour les fibres végétales ou animales, mais forme avec les sels métalliques des laques colorées. Elle est soluble en toute proportion dans les alcalis, et quelques gouttes de ces solutions colorent des quantités d'eau considérables en leur communiquant un effet de dichroisme remarquable ; par transparence la liqueur est jaune, et verte par réflexion.

La fluorescéine est restée longtemps un produit de laboratoire, et ce n'est que lorsqu'on découvrit son dérivé bromé, l'éosine, que son emploi commença à se généraliser.

Éosine jaunatre (soluble a l'eau) ou tétrabromofluorescéine sodium. — Pour la préparer, on délaie, dans 10 litres d'alcool, 1 kilogramme de fluorescéine et on y ajoute peu à peu, en remuant, 1 k, 100 de brome ; toute la fluorescéine, en partie bromée, se trouve en ce moment en dissolution. On ajoute alors une nouvelle portion de 1 k, 100 de brome qui détermine la formation d'un précipité cristallin de tétrabromofluorescéine. On laisse poser, le liquide surnageant sert à la fabrication d'une éosine de qualité secondaire et le dépôt, lavé d'abord à l'alcool, puis à l'eau, est délayé dans l'eau chaude, saturé exactement de soude caustique et fournit alors, par évaporation, la tétrabromofluorescéine sodium ou éosine, sous forme d'une poudre cristalline.

Dans un autre procédé, on dissout 5 kilogrammes de

fluorescéine dans 200 litres d'eau alcaline bouillante. D'un autre côté, on dissout 11 kilogrammes de brome dans la quantité nécessaire de soude caustique pour arriver à la décoloration complète du liquide, on mêle les deux solutions et on y ajoute lentement de l'acide chlorhydrique pour rendre la liqueur acide et mettre tout le brome en liberté. On filtre ce produit, on le lave, puis on le dissout dans de l'eau alcaline et évapore, comme dans le procédé précédent.

L'éosine, ainsi obtenue, ne donne pas de nuances tout à fait aussi belles que celle préparée par la première méthode, mais le rendement est beaucoup plus grand et elle est en général assez pure pour la plupart des besoins de la teinture. Sa solution aqueuse présente une très belle fluorescence.

Constitution de l'éosine. — La fluorescéine, comme on l'a vu précédemment, prend naissance par l'action d'une molécule d'anhydride phtalique sur deux molécules de résorcine,

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

qui, pour entrer en combinaison, perdent H^2O et se transforment en un anhydride

$$\begin{matrix} C^6H^4 \begin{cases} OH \\ \\ \end{cases} \\ \\ C^6H^4 \begin{cases} \\ OH \end{cases} \end{matrix} O$$

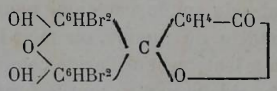
La formule de constitution de la fluorescéine se trouve ainsi déduite, d'après les plus récents travaux de M. Bœyer, de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} O}_{\text{anhydride phtalique}} + \underbrace{2\left(C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}\right)}_{\text{résorcine}} = \underbrace{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C \left(\begin{matrix} C^6H^3 \begin{cases} OH \\ O \\ OH \end{cases} \\ C^6H^3 \end{matrix} \right) O \\ CO \end{matrix} \right]}_{\text{fluoreséine}} + 2H^2O$$

formule à laquelle on donne, comme on l'a déja vu pour la phénolphtaléine, la forme générale :

$$\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} C^6H^3 \\ \\ C^6H^3 \end{matrix} C \left\langle \begin{matrix} C^6H^4 - CO \\ \\ O \end{matrix} \right]$$

Quant à l'éosine ou fluorescéine tétrabromée, sa formule sera :



ÉOSINE BLEUATRE (SOLUBLE A L'EAU) OU ÉRYTHROSINE OU TÉTRAIODOFLUORESCÉINE SODIUM. — Sa fabrication s'opère de la façon suivante :

On dissout la fluorescéine dans de l'eau alcaline et on lui ajoute la quantité voulue d'iode, préalablement dissous dans de la soude caustique diluée. A l'aide d'un acide, on met en liberté la fluorescéine et l'iode, qui se combinent instantanément en formant un précipité cristallin de tétraiodofluorescéine, qu'on dissout dans de la soude et fait évaporer. La dissolution aqueuse de tétraiodofluorescéine ne montre pas de trace de fluorescence.

Les *pyrosines* de MM. Monnet et Cie à la Plaine, sont également des fluorescéines tétraiodées dont le dérivé éthylique, qui est un jaune orangé, soluble dans l'alcool, est livré au commerce sous le nom de *mandarine à l'alcool.*

ROSE BENGALE. — Cette nouvelle couleur, livrée au commerce par la maison Monnet et Cie, et dont l'emploi, malgré son prix élevé, a pris un développement assez considérable, est un dérivé iodé d'une fluorescéine nouvelle, différente de la fluorescéine ordinaire ; elle donne des roses très violacés surpassant en éclat et solidité le carmin de safranum. Son éther éthylique donne des nuances roses très vives.

Enfin, les *phloxines* sont encore des couleurs appartenant à la même classe de composés.

SAFROSINE (ÉOSINE B N SOLUBLE A L'EAU) — ÉCARLATE, LUTÉCIENNE, NOPALINE, COCCINE. — La safrosine ou éosine B N, est une combinaison de soude avec le dérivé bromé et nitré de la fluorescéine.

Pour l'obtenir, on fait dissoudre 9 kilogrammes de tétrabromofluorescéine dans de l'eau alcaline, on y ajoute

8 kilogrammes de nitrate de sodium, on fait bouillir et on y verse 15 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°. Le précipité, d'abord d'un rouge intense, se décolore lentement et présente à la fin des flocons de la couleur du sulfure de manganèse. On filtre, on lave, on dissout dans de la soude faible et fait évaporer.

On obtient facilement le produit cristallisé en petites aiguilles ayant l'aspect de la fuchsine, en laissant refroidir lentement sa solution alcoolique bouillante.

La lutécienne de M. Poirrier est un mélange de bibromonitrofluorescéine et de bi et de tétranitrofluorescéine.

Enfin, la nopaline et l'écarlate sont des mélanges divers de bromonitrofluorescéine et de binitronaphtol.

Éosine soluble a l'alcool — primerose a l'alcool. — Les éosines, solubles à l'alcool, donnent, en teinture, des nuances plus belles et plus solides que les éosines solubles à l'eau. Elles sont constituées par les dérivés methylés et éthylés de la tétrabromofluorescéine. Le premier donne une nuance un peu plus jaunâtre que le second.

Pour préparer ces éosines, on mélange 5 kilogrammes de tétrabromofluorescéine avec 10 litres d'alcool éthylique ou méthylique et 9 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°. On chauffe 4 heures au bain-marie en cohobant, puis on verse dans une grande quantité d'eau froide, on filtre et on transforme le précipité en sel de potassium, en le faisant bouillir avec une solution de carbonate de potassium. Le produit séché se dissout facilement dans un mélange parties égales d'eau et d'alcool et cette solution offre une très belle fluorescence.

Érythrine. — L'érythrine est de la monoéthyltétrabomofluorescéine. On l'obtient en chauffant pendant quatre ou cinq heures le sel de potassium de la tétrabromofluorescéine avec quinze fois son poids d'alcool et la quantité d'éthylsulfate de potassium nécessaire pour la formation de l'éther neutre.

Auréosines et rubéosines (1). — D'après un brevet, pris le 7 juillet 1876, MM. Willm, Bouchardat et Girard, sont parvenus à préparer, d'une façon très originale, de belles matières colorantes rouges, en chauffant des acides diatomiques, comme les acides phtalique, oxalique, etc., avec des phénols ou diphénols, comme la résorcine. On dissout le produit dans une lessive de soude, et on ajoute à la solution de l'hypochlorite de sodium.

Les matières colorantes, ainsi obtenues, sont caractérisées par le dichroisme jaune-vert de leurs solutions aqueuses étendues, ce sont les *auréosines ;* les dérivés bromés et iodés étant beaucoup plus rouges que les dérivés chlorés, on appelle les premiers *auréosines rouges* et les seconds *auréosines jaunes.* En traitant ces matières colorantes par l'acide azotique étendu et bouillant, ou plutôt par un mélange de la moitié de leur poids d'azotate de potassium et d'autant d'acide nitrique, à la température de 50-100 degrés, on obtient d'autres corps rouges, sans fluorescence, à caractère acide, qui sont les *rubéosines.* Pour en faire usage en teinture, il faut en dissoudre une partie en poids avec 2/3 de partie de soude dans 100 parties d'eau, puis employer cette solution faiblement acidifiée et chaude.

Ces matières colorantes ne paraissent pas, jusqu'à présent, avoir eu beaucoup de succès dans l'industrie de la teinture.

Teinture en éosine. — Les seuls mordants dont on peut faire usage, pour la fixation sur coton de l'éosine ou de ses dérivés, sont les sels de plomb ou les mordants d'alumine, mais à la condition, dans ce dernier cas, d'additionner le bain de teinture d'une certaine quantité d'acétate d'alumine, ce qui est indispensable pour obtenir des nuances vives et foncées. Le tannin, si fréquemment employé pour la fixation des couleurs d'aniline, ne donne aucun résultat avec l'éosine

(1) *Rapport* de M. Ad. Kopp sur l'Exposition universelle de 1878. — *Moniteur scientifique,* 1879, p. 76.

et il en est de même des mordants d'étain, de fer ou de chrome.

Avec les mordants d'alumine, on obtient des nuances aurore, avec ceux de plomb des roses plus ou moins violacés.

L'alumine peut être fixée sur la fibre d'après les méthodes ordinaires, c'est-à-dire en passant le coton en mordant d'acétate d'alumine à 4 ou 5 degrés Baumé, puis en silicate ou arséniate de soude à 5 ou 6 grammes par litre, on lave et on peut aussitôt procéder à la teinture. Mais il est préférable de faire usage, comme l'ont indiqué MM. Monnet et Reverdin, de coton préparé comme pour la teinture en rouge d'Andrinople ; on donne d'abord un bain d'acide sulforicinique à 100 gr. par litre, on sèche, vaporise une heure, puis passe en acétate d'alumine à 5° B ; il est inutile, dans ce cas, de laver le coton pour le débarrasser de l'acétate d'alumine dont il est imprégné, puisque ce même sel doit être ajouté au bain de teinture. Ce bain est préparé en faisant dissoudre l'éosine, en quantité suffisante, suivant la nuance à obtenir, dans de l'eau qui doit être aussi pure que possible, on évite ainsi une perte de matière colorante qu'entraîne toujours l'emploi d'une eau fortement calcaire, on ajoute au bain environ 200 centimètres cubes d'acétate d'alumine à 5° B par 10 litres d'eau, on entre le coton à froid et on monte peu à peu jusqu'à 80°. La teinture terminée, on lave et sèche à l'air (*Echantillon n°* 20).

Avec les mordants de plomb, les nuances, comme nous l'avons dit précédemment, sont groseilles ou roses. Le mordançage peut s'effectuer en passant le coton d'abord dans un bain de savon un peu fort, puis dans une solution d'acétate ou de sous-acétate de plomb à 2 ou 3° B, on lave et on teint comme précédemment, mais sans addition d'acétate d'alumine au bain de teinture ; ou bien encore on passe d'abord le coton dans le bain de teinture, puis, sans laver, on fixe la couleur sur la fibre par un passage en bain froid d'acétate ou mieux de sous-acétate de plomb au même degré que précédemment, on lave et fait sécher.

Les mêmes méthodes, que celles que nous venons d'indiquer pour la teinture en éosine, sont applicables aux autres dérivés de la fluorescéine.

Dans l'emploi de ces diverses matières colorantes, les bains de teinture ne sont jamais épuisés et doivent être conservés pour une autre opération.

L'érythrosine fournit des nuances violettes, qui, si l'on fait usage de mordants de plomb, se rapprochent un peu de celles données par la fuchsine (*Echantillon n°* 21).

Si l'on ajoute au bain de teinture de la chrysoidine ou une matière colorante orangée, on obtient des écarlates.

L'éosine BN ou bromonitrofluorescéine donne des nuances analogues à celles de la cochenille.

Le rose Bengale et la phloxine, des roses violacés (*Echantillons n*^{os} 22 et 23).

La lutécienne, des nuances jaunes ou jaune-orange se rapprochant de celles fournies par le rocou et le curcuma.

L'éosine est employée, sur cotons bruts non filés, pour la fabrication des ouates roses et des cotons de même couleur destinés à l'emballage des objets de bijouterie. La teinture s'effectue sur cotons bruts blanchis que l'on se contente de passer, par petites portions à la fois, dans un bain faible d'éosine et d'acétate de plomb. Plus la nuance doit être violacée, plus la proportion d'acétate de plomb doit être considérable. Après avoir bien remué le coton dans ce bain, on l'exprime à la main et on le fait sécher (*Echantillon n°* 57). Le bain doit être conservé et peut servir presqu'indéfiniment pour de nouvelles teintures, après avoir été remonté de quantités convenables de matière colorante et de sel de plomb. Ces nuances, comme celles obtenues sur cotons filés, sont peu solides et doivent être conservées à l'abri de la lumière.

Chrysoline.

Cette matière colorante a été préparée en 1877 par M.

Frédéric Reverdin (1) par l'action simultanée de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique sur la benzylrésorcine, que l'on obtient facilement en faisant agir le chlorure de benzyle sur la résorcine.

Mais il est plus économique d'employer la méthode suivante qui supprime la préparation de la benzylrésorcine.

On chauffe au bain d'huile, à 130-140 degrés, dans une cornue de fonte émaillée :

Acide sulfurique.	460 gr.
Acide phtalique ordinaire.	1 kil.

Ce dernier se transforme, dans cette opération, en anhydride phtalique. On introduit ensuite dans la cornue :

Résorcine	1 kil.
Acide sulfurique.	460 gr.
Chlorure de benzyle. . . .	1 kil.

Puis on chauffe légèrement au bain-marie. Lorsqu'il ne se dégage plus beaucoup d'acide chlorhydrique, on achève la réaction en chauffant à 135-145 degrés, pendant douze heures. On laisse refroidir, on broie le produit de la réaction devenu solide et on le dissout dans de la soude caustique étendue ; on fait bouillir assez longtemps, puis on filtre et on précipite l'acide de la matière colorante, par l'acide chlorhydrique ; on lave le précipité à l'eau froide, on le dissout dans la quantité de carbonate de sodium nécessaire pour saturer l'acide formé, puis on évapore à sec. Le produit, ainsi obtenu, est le sel de sodium de la fluorescéine benzylée et constitue la chrysoline.

La chrysoline se présente sous forme d'une masse à reflets métalliques verts ; réduite en poudre, elle est rouge-brun ; elle est soluble dans l'eau et les alcalis ; ses solutions présentent une belle fluorescence verte et sont précipitées par les acides, en flocons jaunes. Elle fournit des

(1) M. Frédéric Reverdin. — *Moniteur scientifique*, 1877, p. 860.

dérivés bromés, iodés et nitrés, qui sont tous de belles matières colorantes.

On obtient également des matières colorantes jaunes en remplaçant le chlorure de benzyle par les chlorures, bromures et iodures de la série grasse.

Teinture en chrysoline. — On peut appliquer à la teinture en chrysoline sur coton, les mêmes méthodes que celles que nous avons indiquées pour la teinture en éosine et, spécialement, celle proposée par MM. Monnet et Reverdin, dans laquelle on fait usage de coton préparé comme pour la teinture en rouge d'Andrinople, en ayant soin d'ajouter au bain de matière colorante une certaine quantité d'acétate d'alumine.

Galléine.

La galléine a été découverte en 1871 par M. Bæyer en faisant réagir de l'anhydride phtalique sur l'acide pyrogallique ou pyrogallol.

D'après MM. de Luynes et Esperandieu, l'acide pyrogallique peut être obtenu industriellement en chauffant de l'acide gallique dans une marmite de Papin avec deux ou trois fois son poids d'eau à 200° ou 210°. Le produit est ensuite purifié par distillation dans le vide.

D'après M. A de Montlaur (2), on peut encore l'obtenir par la méthode de M. Grimaux en traitant l'acide gallique à froid, dans un autoclave émaillé, par le brome, de façon à le transformer en acide dibromé. Quand tout dégagement d'acide bromhydrique a cessé, on chauffe à 100°, pendant une heure, avec 1 équivalent 1/2 de brome. La masse, débarrassée de tout excès de brome et acide bromhydrique, est alors additionnée d'hydrosulfite de sodium et chauffée à 60° dans un autoclave fermé ; on traite par l'alcool, décante

(1) *Comptes-Rendus*, t. LXI, p. 487.
(2) *Moniteur scientifique*, 1880. p. 1338.

et évapore l'alcool dans une cornue en cuivre. On obtient ainsi 60 à 67 0/0 de pyrogallol, avec une perte de 5 à 10 0/0 de brome.

D'après M. L. Durand (1), pour obtenir la galléine, on chauffe, à 190 ou 200°. un mélange d'acide phtalique avec deux fois son poids de pyrogallol, jusqu'à ce que la masse durcisse.

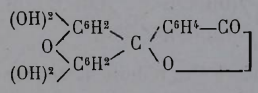
Le produit est ensuite repris par l'eau bouillante pour éliminer les portions d'acide phtalique et de pyrogallol ayant échappé à la réaction, puis soumis à l'action d'un filtre-presse. Pour purifier la galléine ainsi obtenue, on la dissout dans une solution bouillante de carbonate de sodium d'où on la précipite par un acide. Le précipité, recueilli sur un filtre, est livré au commerce sous forme de pâte.

La galléine est peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle elle communique cependant une teinte d'un rouge vineux, elle est insoluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'alcool chaud. Les alcalis caustiques la dissolvent en rouge, mais un excès d'alcali fait virer la nuance au bleu-violet.

Ses solutions concentrées s'altèrent rapidement à l'air en donnant naissance à des matières brunes.

L'acide sulfurique dissout la galléine à froid, l'eau la reprécipite inaltérée. En chauffant à 100°, il y a condensation partielle et, à 190°-200°, elle se transforme en céruléine.

Constitution de la galléine (2). — M. Bæyer avait d'abord attribué à la galléine, par analogie avec la fluorescéine, la formule :



(1) L. Durand. — *Société industrielle de Mulhouse*, t. XLVIII, p. 326.

(2) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 1154 et *Liebig's Annalen der chemie*. 1881, p. 249.

et la considérait, de même que cette dernière, comme formée par la combinaison d'une molécule d'anhydride phtalique avec deux molécules de pyrogallol $C^6H^3-\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$, unies entre elles pour former l'anhydride

$$\begin{matrix} C^6H^3 \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \\ O \\ C^6H^3 - OH \\ OH \end{matrix}$$

Mais, d'après M. Charles Buchka, la manière de se comporter de la galléine avec les réducteurs ne s'accorde pas avec cette formule. Par réduction, elle ne se transforme pas en effet directement en galline, mais fournit de l'hydrogalléine qui ne présente aucun caractère acide. Il fut ainsi conduit à admettre que, dans la fabrication de la galléine, deux restes hydroxyles du groupe pyrogallol subissent une oxydation en donnant naissance à une quinone, ce qui conduit à la formule :

$$\begin{matrix} O & OH(C^6H^2) \\ | & O \\ O & OH(C^6H^2) \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4.CO \\ O \end{matrix}$$

Par fixation de 2H, on comprend alors que le groupe quinonique est détruit pour donner naissance à l'hydrogalléine

$$O \Big\langle \begin{matrix} (OH)^2C^6H^2 \\ (OH)^2C^6H^2 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4.CO \\ O \end{matrix}$$

qui, par une hydrogénation plus prononcée, donne naissance à la galline qui est un véritable acide

$$O \Big\langle \begin{matrix} (OH)^2C^6H^2 \\ (OH)^2C^6H^2 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4.CO.OH \\ H \end{matrix}$$

qui enfin peut encore être réduite et donner l'alcool correspondant ou gallol :

$$O \Big\langle \begin{matrix} (OH)^2C^6H^2 \\ (OH)^2C^6H^2 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4.CH^2OH \\ H \end{matrix}$$

Teinture en galléine. — Le meilleur mordant pour la fixation de la galléine est le chrome, avec lequel on peut obtenir des nuances d'un bleu violacé assez belles. Mais la grande difficulté de fixer ce métal sur les cotons en écheveaux, rend très difficile l'emploi de ce mordant, car on ne connaît aucun sel capable de précipiter de l'oxyde de chrome sur la fibre, comme cela se fait si facilement avec les mordants de fer et d'alumine. M. Gros-Renaud indique, pour la fixation du chrome, de faire usage d'un bain de nitrate chromate-chromique, sel dont nous avons indiqué précédemment la préparation. On passe les cotons dans une solution de ce sel à 4° ou 5° B, on sèche, passe en eau ammoniacale au 1/10, lave et teint. Par cette méthode, l'oxyde de chrome se trouve en effet très complètement fixé et la teinture s'effectue avec la plus grande facilité, mais les nuances sont souvent mal unies, par suite d'une décomposition inégale du sel de chrome dans toute l'épaisseur de l'écheveau.

On arrive à un meilleur résultat en additionnant le mordant d'un dixième environ de son volume de glycérine. On évite ainsi sa dessication et la teinture est plus régulière.

Une autre méthode peut encore être employée pour la teinture en galléine avec les mordants de chrome, elle consiste à passer le coton dans un mélange d'acétate de chrome à 5° B, de bisulfite de sodium et de galléine, on exprime fortement et on vaporise 1 h. à 1 h. 1/2. Sous l'influence de la chaleur, le bisulfite se décompose en réduisant l'acétate de chrome, dont l'oxyde se combine avec la matière colorante, on lave et la teinture est terminée. Par ce procédé, on obtient des nuances égales, mais comme on est obligé d'employer des bains de matière colorante assez concentrés, il en résulte une perte notable de galléine.

En dehors du chrome, on peut encore employer, pour la teinture en galléine, les mordants de fer et de plomb, mais les nuances obtenues sont plus ternes qu'avec le chrome.

Si l'on fait usage d'un mordant de fer, on passe d'abord le coton en bain de tannin à 1 gr. ou 3 gr. par litre, puis de pyrolignite de fer à 2° ou 3° B, on lave et on teint comme en alizarine, en ajoutant au bain de teinture la quantité de galléine nécessaire pour la nuance à obtenir et élevant graduellement la température jusqu'à l'ébullition. L'opération terminée, on donne un bain de savon bouillant, et fait sécher (*échantillon n°* 24). Enfin, si l'on se sert de plomb comme mordant, après avoir passé le coton en bain d'acétate ou mieux de sous-acétate de plomb à 50 gr. ou 100 gr. par litre, qu'on fixe par un passage en carbonate de soude à 3° ou 4° B ou de savon à 7 ou 8 gr. par litre, on lave et teint comme précédemment. On obtient ainsi des gris violacés, plus ou moins foncés suivant les proportions de mordant employées.

Les nuances fournies par la galléine sont très solides et résistent très bien à l'air, à la lumière, au savon et aux solutions alcalines.

Céruléine.

Cette matière colorante verte est un dérivé de la galléine, dont la découverte est également due à M. Bæyer. On l'obtient (1) en chauffant à 200° une partie de galléine sèche avec 20 parties d'acide sulfurique. Le produit de la réaction est coulé dans l'eau, puis lavé jusqu'à parfaite neutralité. D'après M. de Montlaur, on peut purifier la matière colorante en la dissolvant, sous pression, dans du bisulfite de calcium, filtrant et la réoxydant à l'air libre.

La céruléine est à peu près complètement insoluble dans l'eau, elle n'est altérée ni par les acides ni par les alcalis. Par l'action des agents réducteurs, elle peut se réduire comme l'indigo et se réoxyder à l'air en reprenant sa cou-

(1) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1122.

leur primitive. Avec le bisulfite de sodium, dont l'emploi, en teinture, a été proposé par M. Horace Kœchlin, elle forme une combinaison solide, blanche, à laquelle M. Prud'homme (1) a donné le nom de céruléine-sulfite. Elle est soluble dans l'alcool, peu soluble dans les sulfites concentrés et se dissout facilement dans l'eau avec une nuance jaune verdâtre. Par l'ébullition, cette solution dégage de l'acide sulfureux et la liqueur devient verte en même temps qu'alcaline. Les proportions les plus avantageuses pour sa formation sont 2 molécules de bisulfite pour une molécule de céruléine $C^{20} H^{10} O^{7}$.

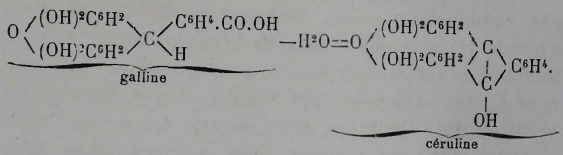
Depuis quelque temps, on trouve dans le commerce une céruléine en poudre ou *céruléine S*, directement soluble dans l'eau, préparée par l'action du bisulfite de sodium sur la céruléine ordinaire. Ce produit qui, en impression, peut rendre de grands services, n'a pu, jusqu'à présent, être appliqué avec avantage à la teinture du coton en écheveaux.

Pour teindre avec cette nouvelle matière colorante, on prépare d'abord une solution assez concentrée de céruléine soluble, on y ajoute une quantité convenable de mordant, on y passe le coton à froid, puis on vaporise. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison de bisulfite et de céruléine se trouve détruite et celle-ci, se combinant au mordant, se fixe sur la fibre; mais comme, par une seule immersion, on n'obtient qu'une nuance faible, on est obligé, pour obtenir des tons foncés, de réitérer plusieurs fois la même opération et il en résulte une manutention considérable et une perte notable de matière colorante.

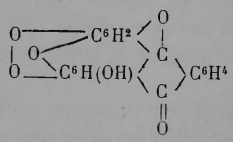
CONSTITUTION DE LA CÉRULÉINE (2). — Lorsqu'on traite la galline par l'acide sulfurique, elle se transforme en céruline par perte de H^2O et comme M. Bæyer a démontré que

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1879, p. 867.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 1156 et *Liebig's Annalen der chemie*, 1er octobre 1881, p. 249.

cette réaction s'effectuait en dehors des restes phénoliques, on peut la représenter par l'équation suivante :



Par oxydation, la céruline se transforme en céruléine, que l'on peut également obtenir en chauffant, comme on l'a vu précédemment, la galléine avec de l'acide sulfurique concentré. D'après M. Charles Buchka, la galléine ainsi formée contiendrait un groupe quinonique et aurait en outre subi une anhydration partielle, ce qui a conduit l'auteur à lui attribuer la formule de constitution suivante :



qui, d'après lui, présente un grand degré de probabilité.

TEINTURE EN CÉRULÉINE. — La teinture en céruléine sur les fibres de coton exige, comme celle de la galléine, l'emploi des mordants de chrome. Tout ce que nous avons dit relativement à celle-ci s'applique donc également à la céruléine. Cependant, vu les difficultés d'emploi du chrome comme mordant, il est en général préférable de faire usage de mordants d'alumine, avec lesquels on peut obtenir diverses nuances d'un beau vert. La meilleure méthode, dans ce dernier cas, est de faire usage de cotons préparés comme pour la teinture en rouge d'Andrinople. On donne d'abord un bain de sulforicinate d'ammoniaque (à 50 0/0) à 100 gr. par litre, on tord, fait sécher, puis on passe en mordant d'acétate d'alumine à 3° ou 5° B, on lave et le coton est alors prêt à recevoir la teinture. Comme la céruléine n'est pas soluble dans l'eau, il est de toute importance de développer

sa solubilité, comme l'a indiqué M. Horace Kœchlin, par une addition de bisulfite de sodium. Il faut pour cela délayer la céruléine avec une proportion de 2k de bisulfite à 40° B par kilogramme de céruléine du commerce. On laisse les deux corps quelque temps en contact, puis on verse le tout dans le bain de teinture. L'opération terminée, on donne au coton un bain de savon bouillant et on fait sécher. (*Échantillon n° 25.*)

La propriété que possède la céruléine de pouvoir être réduite, à la façon de l'indigo, en devenant soluble et de se réoxyder à l'air, pourrait encore être mise à profit pour la teinture du coton. Le gris de zinc, en présence d'un peu d'ammoniaque, semble être, dans ce cas, l'un des meilleurs réducteurs dont on puisse faire usage.

Les teintures en céruléine sont d'une très grande solidité, elles résistent à l'air, au savon, aux alcalis, aux acides, et c'est la seule matière colorante verte qui présente ces précieuses qualités.

Enfin, en teignant en céruléine sur pied de cachou ou de toute autre matière colorante jaune, on peut encore obtenir des nuances bronze, olive, mousse, etc..., qui présentent alors une grande solidité.

CHAPITRE IX

COULEURS AZOÏQUES

On désigne sous le nom de composés azoïques, des corps caractérisés par la présence, dans leur molécule, du groupe diatomique $(-Az=Az-)''$.

Lorsque les deux atomicités de ce groupe sont saturées par deux radicaux aromatiques, dont en outre, un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un radical quelconque, les composés, ainsi formés, appartiennent à la classe des corps azoïques proprement dits ; lorsqu'au contraire, l'une seulement des atomicités est saturée par un radical aromatique et l'autre par un radical quelconque, acide, amide substitué, oxhydryle, chlore, brome, etc..., le composé qui en résulte prend le nom de corps diazoïque.

Grâce aux travaux de MM. Griess, Caro, Marius, Schiendl, Witt, etc..., le groupe azoïque a pris, dans ces derniers temps, une grande importance, par suite des nombreuses couleurs auxquelles il peut donner naissance et dont l'emploi tend chaque jour à se généraliser de plus en plus.

Ces couleurs présentent, en effet, un très grand intérêt au point de vue industriel, car, tout en possédant la vivacité de nuance des anciennes matières colorantes d'aniline, elles l'emportent sur ces dernières par une solidité relativement considérable.

La base de ces couleurs est l'azobenzol

$$C^6H^5-Az=Az-C^6H^5$$

Ce composé n'étant pas salifiable, ne peut être employé

en teinture, mais si, dans l'un de ses radicaux C^6H^5, on introduit le groupe hydroxyle ou amide, on obtient des corps acides ou basiques susceptibles d'applications industrielles.

Tels sont :

l'amidoazobenzol	$C^6H^5—Az = Az—C^6H^4(AzH^2)$	ou jaune d'aniline
le diamidoazobenzol	$C^6H^5—Az = Az—C^6H^3(AzH^2)^2$	ou chrysoïdine
le triamidoazobenzol	$C^6H^5—Az = Az—C^6H^2(AzH^2)^3$	ou brun de phénylène-diamine
l'amidoazodiphényle	$C^{12}H^9—Az = Az—C^6H^4(AzH^2)$	ou bleu d'azodiphényle
l'amidoazodinaphtyle	$C^{20}H^{13}—Az = Az—C^{10}H^6(AzH^2)$	ou rouge de Magdala

Enfin, en remplaçant le groupe amidé par le groupe hydroxyle, on obtient de nouvelles matières colorantes dont les dérivés sulfoconjugués constituent les tropéolines, orangés, ponceaux, etc...

Jaune d'aniline ou amidoazobenzol

$$C^6H^5—Az = Az—C^6H^4(AzH^2)$$

Cette matière colorante fut livrée au commerce, vers 1864, par la maison Simpson, Maule et Nicholson. C'était, d'après Martius et Griess, de l'oxalate d'amidoazobenzol mélangé d'une petite quantité de matière résineuse, obtenu en soumettant de l'aniline, en solution alcoolique, à l'action d'un courant d'acide azoteux, jusqu'à ce que le produit ait pris une teinte rouge foncée. Au bout de deux jours, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on exprime la matière cristalline qui se forme, on la dissout dans l'eau chaude et on précipite par l'ammoniaque.

Ce jaune est beau et brillant, mais peu solide.

D'après M. Ad. Kopp (1), on ne l'a jamais fabriqué en grand et on vendait généralement sous ce nom du binitronaphtol ou de la phosphine impure.

(1) *Moniteur scientifique* (exposition univ. 1878) 1879, p. 195.

On trouve aujourd'hui dans le commerce, sous le nom de *jaune acide Graessler* ou *jaune authentique*, les dérivés sulfoniques de l'amidoazobenzol. Ce jaune acide serait, d'après M. Nietzki, un mélange de sels de sodium des dérivés monosulfonique et disulfonique de l'amidoazobenzol. D'après M. W. de Miller, il serait plutôt formé des dérivés disulfonique et trisulfonique de l'amidoazobenzol. Pour le préparer, d'après Graessler, on fait réagir 3 à 5 parties d'acide sulfurique fumant sur une partie de chlorhydrate d'amidoazobenzol, à une température qui ne dépasse pas 90 à 100 degrés, puis on sature la liqueur par un alcali et on fait évaporer. On obtient ainsi la matière colorante, soit sous forme de pâte, soit sous forme de poudre sèche, soluble dans l'eau.

Chrysoïdine ou métadiamidoazobenzol

$$C^6H^5—Az = Az—C^6H^3(AzH^2)^2$$

La chrysoïdine fut découverte presqu'en même temps, en 1876, par M. Caro, qui l'obtint par l'action de la métaphénylène-diamine sur le diazomidobenzol et par M. Otto. N. Witt, en traitant le premier de ces corps par le chlorure de diazobenzol. Ce dernier procédé était seul industriel et il fut aussitôt exploité par MM. Thomas et Dower à Brentfort. L'année suivante, M. Hofmann (1) expliquait le mode de formation de cette nouvelle matière colorante et en donnait la constitution.

La chrysoïdine se prépare, par la méthode de M. Otto. N. Witt (2), en additionnant une solution à 1 0/0 d'un sel de diazobenzol d'une solution de phénylénediamine à 10 0/0.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 213 et *Moniteur scientifique*, 1877, p. 1156.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 654, et *Moniteur scientifique*, 1877, p. 687.

$$C^6H^5Az^2Cl + C^6H^4(AzH^2)^2 = C^6H^5 - Az^2 - C^6H^3(AzH^2)^2 + HCl$$

Il se forme un précipité de couleur rouge sang qu'on dissout dans l'eau bouillante ; on laisse refroidir à 50 degrés, on additionne la solution, qui contient 10 0/0 de chrysoïdine, d'ammoniaque aqueuse et on purifie la base par cristallisation dans l'alcool à 30 0/0 et enfin dans l'eau bouillante. Le produit commercial est le chlorhydrate de cette base et se présente sous forme d'une poudre cristalline gris foncé ou de cristaux, souvent assez volumineux, à reflets métalliques verdâtres, peu solubles dans l'eau froide (environ 2 0/0), très solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. Ces solutions sont d'une couleur rouge orangée très foncée et sont douées d'un assez grand pouvoir colorant. La chrysoïdine donne, avec l'acide sulfurique, un acide chrysoïdine-sulfureux qui est une matière colorante, donnant en teinture des nuances plus brunes que la chrysoïdine.

En substituant à la phenylène-diamine d'autres amines aromatiques telles que la toluène-diamine et en remplaçant le diazobenzol par ses homologues, on peut obtenir toute une série de nouvelles matières colorantes de constitution analogue à celle de la chrysoïdine.

Brun de phénylène (Brun Bismark, Vésuvine)

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3(AzH^2)^3$$

Pour préparer ce brun, on ajoute peu à peu à une solution neutre d'azotite de sodium ou de potassium une solution froide, étendue, mais fortement acide, de métaphénylène diamine. Il se forme un précipité cristallin brun rougeâtre qu'on lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique. Par addition d'ammoniaque, on précipite la base, et, pour la purifier, on la traite par l'eau bouillante qui dissout le triamidoazobenzol qui se dépose ensuite par le refroidissement.

Ce corps forme des croûtes cristallines ou des lamelles de couleur brunâtre, fusibles à 137°. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et l'alcool.

Le brun du commerce est le chlorhydrate de cette base et se présente sous forme d'une poudre brune soluble dans l'eau.

Rose de Naphtaline ou de Magala ou rosanaphtylamine ou Amidoazodinaphtyle

$$C^{20}H^{13}—Az = Az—C^{10}H^{6}(AzH^{2})$$

Cette matière colorante a été découverte par M. Schiend (1) et résulte de l'action de la naphtylamine sur l'azodinaphtyldiamine.

$$C^{10}H^{7}(AzH^{2})+C^{10}H^{7}—Az = Az—C^{10}H^{6}(AzH^{2})=$$
$$C^{10}H^{6}(C^{10}H^{7})—Az = Az—C^{10}H^{6}(AzH^{2})+AzH^{3}$$

On introduit dans un vase, en fonte émaillée, poids égaux d'azodinaphtyldiamine, de naphtylamine et d'acide acétique, on chauffe à 150° au bain-marie ; il se dégage de l'ammoniaque, et, l'opération terminée, on coule le produit brut sur une plaque de fonte émaillée ; on le dissout dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on filtre, on sature la liqueur par du carbonate de sodium, puis on y ajoute un excès de sel marin. La matière colorante se dépose à l'état de chorhydrate, sous forme d'un précipité cristallin qui, à l'état sec, se présente sous forme d'une poudre cristalline brun foncé, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool. Ses solutions présentent une très belle fluorescence. On s'en sert surtout pour la teinture de la soie.

Bleu d'azodiphènyle ou induline.

Ce bleu, découvert par MM. Martius et Griess (2) et étudié par MM. Hofmann et Geyger (3), s'obtient par une réac-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 95.
(2) *Académie des sciences* de Berlin, 1865, p. 640.
(3) id. id. 1869, p. 550.

tion analogue à celle qui donne naissance au rouge de Magdala, c'est-à-dire par l'action d'un sel d'aniline sur l'azodiphényldiamine ou amidoazobenzol.

$$C^6H^5(AzH^2)+C^6H^5—Az=Az—C^6H^4(AzH^2)=$$
$$C^6H^4(C^6H^5)—Az=Az—C^6H^4(AzH^2)+AzH^3$$

Le produit brut, obtenu industriellement, renferme trois corps différents que l'on sépare par des procédés spéciaux et qu'on livre au commerce sous les noms d'induline RB, induline BBB et induline V. Ces corps sont solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau ; pour les rendre solubles, on les traite par l'acide sulfurique de façon à les transformer en dérivés sulfoniques.

En remplaçant, dans la préparation précédente, l'aniline par la toluidine ou la naphtylamine, on obtient d'autres matières colorantes bleues analogues.

La fabrication de l'induline se fait surtout en Angleterre, dans les usines de MM. William, Thomas and Dower à Brentfort, et de MM. Brook Simpson and Spiller à Londres.

Tropéolines, orangés, ponceaux.

Ces matières colorantes sont produites par la réaction des dérivés diazoïques de l'aniline et de la naphtylamine sulfoconjugués sur les phénols et les amines. Les produits ainsi obtenus présentent une constitution analogue à celle de l'amidoazobenzol et du diamidoazobenzol dont ils ne diffèrent qu'en ce que le radical AzH^2 est remplacé par de l'oxhydryle OH et que, dans la molécule, se trouve introduit le groupe sulfoxyle SO^3H.

L'apparition dans le commerce de ces nouvelles matières colorantes, fut le résultat des travaux de M. Hofmann sur la constitution de la chrysoïdine et des recherches de M. Roussin et de M. O. N. Witt. En 1877, M. Poirrier vendait ces corps sous le nom d'*orangés*, et, peu après, MM. Williams, Thomas et Dower mettaient en vente des produits analogues sous le nom de *tropéolines*.

Le mode général de préparation de ces matières colorantes consiste dans la réaction des dérivés diazoïques de l'aniline ou de la diphénylamine sulfoconjugués, sur les phénols ou les amines.

Tropéoline Y. — C'est le sel de sodium de l'acide monoxyparazophénylsulfureux

$$C^6H^4(SO^3H)—Az = Az—C^6H^4(OH)$$

obtenu en faisant réagir l'acide paradiazophénylsulfureux sur le phénol ordinaire.

C'est une poudre jaune claire.

Tropéoline O (chrysoïne). — C'est le sel de sodium de l'acide métadioxyparazophénylsulfureux

$$C^6H^4(SO^3H)—Az = Az—C^6H^3(OH)^2$$

obtenu en faisant réagir l'acide paradiazophénylsulfureux sur la résorcine. On l'emploie surtout dans la teinture sur soie et sur laine.

Tropéoline OO (orangé IV). — C'est le sel de potassium de l'acide phénylamidoazophénylsulfureux

$$C^6H^4(SO^3H)—Az = Az—C^6H^4(AzH)C^6H^5$$

obtenu par l'action de l'acide diazophénylsulfureux sur la diphénylamine.

Ce sel se présente sous forme d'aiguilles aplaties dichroïques, paraissant jaune d'or clair ou foncé. Il est facilement soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide. Les acides minéraux mettent l'acide en liberté en colorant le liquide en violet, aussi doit-on l'employer en teinture avec l'acide acétique et non l'acide sulfurique.

La marque OOS est le corps chimiquement pur, cristallisant en beaux cristaux jaune d'or.

Tropéoline D (orangé III, hélianthine). — On l'obtient par la réaction de l'acide paradiazophénylsulfureux sur la diméthylaniline. Le produit commercial est le sel ammoniacal de l'acide ainsi obtenu.

Tropéoline OOO N° I (orangé N° I). — C'est le sel de

sodium de l'acide *oxy*-(α)-naphtylparazophénylsulfureux

$$C^6H^4(SO^3H)—Az = Az — \overset{(\alpha)}{C^{10}H^6}(OH)$$

obtenu par l'action de l'acide précédent sur l'α—naphtol. Ce sel se présente sous forme d'une poudre brun-rougeâtre, la qualité supérieure est en beaux cristaux verts.

On en fait principalement usage dans la teinture sur laine pour remplacer l'orseille et le curcuma.

Tropéoline ooo n° ii. (orangé n° ii). — C'est le sel de sodium de l'acide *oxy*-β-naphtylparazophénylsulfureux

$$C^6H^4(SO^3H)—Az = Az—\overset{(\beta)}{C^{10}H^6}(OH)$$

obtenu, comme le précédent, en remplaçant l'α — naphtol par le β— naphtol. Il se présente sous forme d'une poudre rougeâtre et sert principalement pour la teinture de la soie.

Tropéoline oooo (orselline, écarlate, rocelline). — Cette couleur est obtenue par l'action de l'acide diazonaphtylamine-sulfonique sur le β — naphtol. Pour le préparer, on décompose une solution de chlorhydrate de naphtylamine par un nitrite alcalin, on obtient ainsi une solution de chlorure de diazonaphtylamine, à laquelle on ajoute une solution froide et diluée de β — naphtol. Pendant toute l'opération, on maintient les liqueurs légèrement alcalines, on acidule légèrement, puis on recueille le précipité d'oxyazonaphtylamine qu'on transforme en dérivé sulfoné, en le chauffant au bain-marie avec de l'acide sulfurique.

On peut également décomposer le dérivé diazoïque de la naphtylamine par de l'acide naphtylsulfureux. Le produit obtenu est ensuite transformé en sel de sodium.

Cette matière colorante est principalement employée dans la teinture sur soie, pour remplacer l'orseille.

D'après M. W. de Miller (1), le *rouge français* serait un mélange de rocelline et d'orangé n° 2, dans la proportion de 30 parties d'orangé pour 20 parties de rocelline.

(1) *Bull. de la Soc. chimique*, 1881, p. 207.

Ponceaux et Bordeaux. — L'action des dérivés sulfoconjugés des β—naphtols sur les dérivés azoïques peut encore donner naissance à des matières colorantes, pour lesquelles MM. Meister, Lucius et Brunning ont pris, pour l'Allemagne, le 24 avril 1878, le brevet suivant.

Les dérivés sulfoconjugués du naphtol β sont préparés, en chauffant douze heures, à 100-110 degrés, une partie de β—naphtol avec trois parties d'acide sulfurique à 66° ; le produit est ensuite transformé en sel de sodium. Celui-ci se compose de deux isomères qu'on sépare avec de l'alcool à 80-90 degrés. A cet effet, on le fait digérer avec trois à quatre parties d'alcool ; le sel insoluble donne des nuances rouges et la solution alcoolique distillée, laisse, par évaporation, le sel soluble qui fournit des nuances jaunes.

Pour préparer le *ponceau R*, on dissout 6, 5 parties de xylidine dans 12 kilog. d'acide chlorhydrique à 20° B et 100 parties d'eau ; à cette solution on ajoute, en refroidissant, 4, 5 parties d'azotite de potassium à 100 pour 100. La solution de chlorure de diazoxylol est versée dans 20 kilog. du sel disulfoconjugué insoluble dans l'alcool, dissous dans 200 kilog. d'eau et 10 kilog. d'ammoniaque à 10 0/0.

Il se précipite une masse rougeâtre, celle-ci est redissoute, précipitée par du chlorure de sodium et vendue, à l'état de sel de sodium ou de potassium, sous forme de poudre rouge claire.

Pour les *ponceaux R R* et *R R R*, on se sert des homologues supérieurs de la xylidine, tel que l'éthylxylidine.

Pour le *Bordeaux R*, on remplace la xylidine par la naphtylamine.

Pour préparer le *jaune orange*, cinq parties d'aniline sont transformées, comme précédemment, en dérivé azoïque et on fait réagir celui-ci sur une solution de 20 parties de sel soluble, dissous dans 200 parties d'eau et 10 parties d'ammoniaque. La matière colorante, ainsi obtenue, est un peu plus rouge que la phosphine, mais solide,

Enfin, en remplaçant, dans le procédé précédent, l'aniline

par la naphtylamine, on obtient le *Bordeaux C*, et en substituant l'éthylxylidine à l'aniline, on prépare le *Bordeaux G*.

Ecarlate de Biebrich (1).

La connaissance des composés tétrazoïques, pour la préparation desquels plusieurs brevets ont déjà été pris, est due à M. Kekulé qui, le premier, parvint à obtenir un dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol, dérivé que MM. Caro et Schraube ont combiné avec le phénol. Mais les composés de cet ordre ne deviennent utilisables, comme colorants, que par l'introduction dans leur molécule du naphtol et des groupes sulfoniques. Le rouge de Biebrich, qui vient se ranger dans cette dernière classe de composés, peut s'obtenir en ajoutant une solution alcaline de β—naphtol à une solution du dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol ou diazoazobenzol, préparé par l'action du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique, sur l'amidoazobenzol. On obtient ainsi une poudre rouge brique, dont la constitution peut être exprimée par la formule

$$C^6H^5—Az=Az—C^6H^4—Az=Az—C^{10}H^6(OH)$$

qu'on transforme ensuite en dérivé sulfonique par l'action de l'acide sulfurique fumant.

On peut encore le préparer en faisant réagir le β—naphtol sur le dérivé azoïque de l'amidoazobenzol sulfonique ou jaune acide de Græssler.

Dans les deux cas, on obtient deux dérivés sulfoniques, monosulfonique et disulfonique, que l'on transforme en sels de sodium et, c'est dans cet état, que la matière colorante est livrée au commerce. L'acide sulfurique concentré permet de reconnaître sa constitution, car il colore en vert foncé ceux de ces composés qui sont sulfonés dans le

(1) W. de Miller. — *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XXXV, p. 207, 208, 210. — Nietzki, id. t. XXXV, p. 209, 627.

noyau benzénique, en violet ceux qui sont sulfonés dans le groupe naphtol et en bleu pur ceux qui renferment des groupes sulfoniques à la fois dans les deux groupes précédents.

D'autres matières colorantes, analogues comme constitution au rouge de Biebrich, peuvent encore être obtenues par les mêmes méthodes, c'est-à-dire en faisant réagir les dérivés diazoïques de divers composés amidoazoïques sur les phénols; de là une nouvelle série de matières colorantes dont quelques-unes ont déjà fait leur apparition dans le commerce sous les noms de *ponceau 3 R, ponceau S extra, ponceau SS extra.*

De l'emploi des couleurs azoïques en teinture.

Teinture en chrysoïdine. — La chrysoïdine est aujourd'hui assez employée pour obtenir sur coton des nuances jaunes, oranges etc., et comme colorant jaune pour les nuances composées. Elle teint presque tous les mordants, mais c'est par l'emploi des sels d'étain, que l'on arrive à obtenir les nuances les plus pures et les plus brillantes.

On mordançe d'abord le coton en bain de stannate de soude à 30 kilog. par 100 kilos de coton, que l'on fixe par un passage dans une solution de 15 kilog. d'alun. On peut recommencer une seconde fois la même opération, on lave, et le coton est alors prêt à recevoir la teinture. La proportion de matière colorante à employer est d'environ 2 à 3 k. pour 100 kilog. de coton. On entre à froid, on monte peu à peu jusqu'à la température de 50°, on lave et fait sécher. En ajoutant au bain de teinture une petite quantité d'acide acétique on obtient des nuances plus orangées. (*Echantillon n° 26*).

On peut encore passer le coton dans une solution de tannin à 5 ou 6 grammes par litre, à la température de 40 ou 50°, puis en bain de stannate de soude, laver et teindre comme précédemment.

En dehors des nuances jaunes plus ou moins orangées que l'on peut obtenir avec les différentes chrysoïdines du commerce, on peut encore réaliser, par leur mélange avec la fuchsine, la safranine, le brun Bismarck, etc..., une grande variété de tons rouges et bruns. Il suffit pour cela de teindre d'abord le coton en chysoïdine, puis de le passer dans la solution de l'une des matières colorantes précédentes. Enfin, en teignant en chrysoïdine sur pied de cachou de Laval ou de sumac et de fer, on obtient des gris, à reflets plus ou moins jaunâtres, qu'il est quelquefois difficile de réaliser par l'emploi d'autres matières colorantes.

Teinture en brun de phénylène. — Le brun Bismark donne, en teinture, des nuances analogues à celles fournies par le cachou, mais, en général, plus jaunes et plus brillantes. Pour mordançer le coton, on le passe dans une décoction de sumac, ou une solution de tannin à 5 ou 10 grammes par litre, que l'on fixe par un passage en bain de gélatine à 5 ou 6 grammes par litre, ou d'émétique à 10 grammes par litre, ou encore d'acétate d'alumine, d'oxymuriate d'étain ou d'acétate de fer à 3° ou 5° B.

C'est avec l'émétique que l'on obtient les couleurs les plus brillantes, avec le fer, la nuance est très foncée. Après le mordançage, on lave et on teint en bain de brun Bismark à une température de 50° à 60°, avec ou sans addition d'alun. (*Echantillons n° 27 et 28*).

Le brun Bismarck s'allie parfaitement avec la plupart des autres matières colorantes et peut ainsi donner une grande variété de nuances composées. En teignant en bain de brun et de fuchsine, de chrysoïdine ou de safranine, on obtient toute une série de grenats et de bruns, dont on peut aisément faire varier la nuance suivant les proportions relatives de matières colorantes employées.

Teinture en induline. — Dès son apparition, l'induline fut employée de suite par les teinturiers sur laine et sur soie, mais son application sur les fibres végétales n'a pas,

dans le principe, donné lieu à des résultats satisfaisants pour la coloration en bleu.

La méthode la plus générale consistait à mordançer les fibres dans une décoction de sumac et à teindre ensuite dans une solution de matière colorante, à froid ou à 80°.

Mais, en opérant ainsi, on ne peut obtenir que des nuances ternes et violacées, et il est impossible de produire sur les fibres d'origine végétale un bleu pur.

D'après M. Duputel (1), on peut arriver à de très bons résultats par la méthode suivante :

Au lieu d'employer la solution aqueuse d'induline, il est préférable de dissoudre la matière colorante dans l'alcool et de la mélanger à l'eau au moment de s'en servir.

On trouve maintenant dans le commerce une solution alcoolique obtenue de la façon suivante :

On traite l'induline en poudre par l'acide acétique à 8° B, puis on opère la dissolution de l'acétate ainsi formé en employant 10 kilogrammes d'alcool dénaturé ou d'alcool méthylique, pour un kilogramme de produit sec. Cette solution d'induline ne doit pas être préparée trop longtemps avant l'usage, et il faut toujours tenir les fûts bien bouchés afin d'éviter les pertes d'alcool ; dans le cas où l'on aurait négligé ce soin, il faudrait faire bouillir avec un peu d'alcool, la solution altérée.

Comme on l'a vu, le mordançage au sumac est insuffisant et ne peut fournir que des bleus ternes, mais si l'on passe ces nuances en bain acide, on observe qu'elles changent rapidement de ton et deviennent plus vives. Partant de cette observation, M. Duputel a cherché à introduire dans la préparation de la fibre, avant la teinture, un composé acide propre à modifier la nuance primitive. Les sels acides de fer ou de cuivre ne peuvent être employés pour les nuances claires à cause de la coloration noire qu'ils don-

(1) Rapport présenté à la *Société industrielle du nord de la France*, 1879.

nent avec les matières astringentes et c'est le sel d'étain du commerce qui paraît fournir les résultats les plus satisfaisants.

Le coton, préparé d'abord dans un bain de matière astringente et ensuite dans une dissolution de sel d'étain, est alors en état de recevoir la teinture, depuis le bleu le plus clair jusqu'aux nuances les plus foncées, mais cette dernière opération doit être faite avec beaucoup de soin, car c'est de là que dépend, en grande partie, le résultat final.

Il faut d'abord s'assurer de la qualité de l'eau dont on dispose; les eaux calcaires doivent être corrigées avec un peu d'acide acétique de manière à les rendre légèrement acides.

Le bain étant préparé avec les précautions indiquées, on manœuvre les matières à teindre pendant 10 minutes à froid, puis on élève peu à peu la température de manière à arriver à 90° ou 100° en une heure.

La nuance, primitivement grise, devient de plus en plus bleue à mesure que le chauffage devient plus énergique. Tout le colorant est absorbé vers 50°, et, si l'opération a été bien conduite, l'eau qui se trouve dans la chaudière doit être incolore ou légèrement rose.

Dans aucun cas on ne doit ajouter de la solution alcoolique lorsque la température du bain est supérieure à 30°.

Après la teinture, on laisse remonter à l'air, on lave à l'eau froide et on sèche.

En résumé, pour obtenir le bleu d'induline, il faut :

1° Mordançer dans un bain de matière astringente : tannin, sumac, châtaignier, noix de Galles, etc.;

2° Passer dans une dissolution d'un sel acide ou d'un acide ;

3° Teindre avec la solution alcoolique d'acétate d'induline et chauffer progressivement le bain jusqu'à 90° ou 100°.

Pour obtenir un bleu clair, on peut se servir des proportions suivantes :

Pour 100 kilogrammes de coton en écheveaux ;

Tannin.	1 kilog.
Sel d'étain.	2 »
Solution d'induline.	8 »

En faisant varier ces quantités, on peut obtenir toute la gamme des bleus (*échantillons n°* 29 et 30) ; mais pour les tons très foncés, la grande quantité de matière colorante qu'il faudrait employer en rendrait le prix de revient beaucoup trop élevé, aussi est-il préférable d'arriver au même résultat par l'emploi d'une matière colorante à meilleur marché, destinée à servir de pied à l'induline.

On peut, à cet effet, faire usage d'une solution alcaline de rocou, dont on fait varier la concentration avec la nuance à obtenir. On lave après cette première teinture, puis on opère comme pour le bleu-clair. Malheureusement les nuances au rocou offrent peu de solidité à l'air et à la lumière et ce procédé peut présenter certains inconvénients. Sous ce rapport, le cachou est plus avantageux. La fibre, après avoir été passée dans une dissolution de cachou, est soumise à l'action d'un bain oxydant de bichromate de potasse et, après un lavage énergique, mordançée et teinte en bleu par les procédés ordinaires.

On peut encore faire usage de cachou de Laval, de bleu d'indigo, de bleu au campêche, etc., mais la méthode la plus économique est de mordançer simplement le coton en tannin et acétate de fer, on obtient ainsi un gris plus ou moins foncé, suivant la quantité des deux corps mis en présence ; on n'a plus ensuite qu'à teindre en induline, mais il faut observer que, par cette méthode, les nuances sont toujours un peu ternes.

Enfin l'induline peut elle-même servir de pied à d'autres couleurs, telles que le bleu au campêche ; pour 100 kilogrammes de coton teint en induline, on peut employer :

Extrait sec de campêche. . . .	4 kilog.
Sulfate de cuivre.	800 grammes.
Alun.	5 kilog.

Avec le bleu de Guinée qui est un produit liquide préparé par MM. Ruch et fils et qui sert à rehausser certains bleus de cuve, il suffit de passer le bleu à remonter dans un bain formé de :

Alun.	5	kilog.
Acide sulfurique.	1/2	litre.

puis teindre à chaud en bleu de Guinée.

Enfin, tous les produits propres à remonter les bleus d'indigo peuvent également recevoir une application dans cette teinture spéciale.

Les bleus d'induline résistent très bien à l'air, aux acides, au savon et même aux lessives alcalines faibles. Les lessives fortes font virer la nuance au violet, et le chlore la fait disparaître. Les agents réducteurs, qui exercent une si fâcheuse influence sur les bleus d'aniline, ont peu d'action sur l'induline. En somme, on voit que, par ses propriétés, ce bleu peut entrer dans la fabrication d'un grand nombre de tissus et remplacer, dans certains cas, le bleu d'indigo.

Teinture des cotons bruts. — Les principes sur lesquels repose cette teinture sont absolument les mêmes que ceux que nous venons d'indiquer et il n'y a que le mode opératoire qui est un peu différent. Pour obtenir un gris perle, le coton, bien débouilli et convenablement déchiré, est passé dans un mordant composé de 2 0/0 de tannin et 2 0/0 d'extrait sec de campêche, à la température de 80°. On le laisse deux heures dans ce bain, puis, après l'avoir bien égoutté, on le plonge dans une solution de sel d'étain à 1° B. L'addition de campêche dans le mordant permet de voir si toutes les parties du coton sont également mordançées. Au sortir du bain de sel d'étain, le coton est essoré de nouveau, déchiré, puis teint, par petites portions, en bain monté à raison de 16 kil. de matière colorante pour 100 kilog. On commence la teinture à froid, on chauffe peu à peu, en remuant sans cesse, jusqu'à l'ébullition, puis on lave et sèche, après avoir passé en bain de savon.

Les bleus foncés se font par les mêmes procédés, en augmentant les quantités de mordant et de matière colorante. Ces bleus sont surtout employés dans la bonneterie.

Teinture en ponceau et orangé. — L'apparition dans le commerce de ces matières colorantes est de date relativement récente. Elles présentent, sur les couleurs d'aniline, de très grands avantages sous le rapport de la solidité à l'air. Ainsi, comme l'a constaté M. Blondel, des échantillons de tissu de coton, teints en ponceau de xylidine n'éprouvent de dégradation notable qu'après une exposition intérieure de deux mois au soleil de l'été. A l'ombre, cette altération est nulle, même lorsque l'air se trouve chargé accidentellement de vapeurs acides ou alcalines.

Ces diverses matières colorantes qui ont une affinité très prononcée pour les fibres animales, n'en ont malheureusement aucune pour les fibres végétales. En outre, la plupart des mordants employés en teinture, tels que le tannin, l'alumine, le plomb, au moyen desquels on arrive à fixer presque toutes les autres matières colorantes, n'ont qu'une très faible affinité pour ces nouvelles couleurs. Il en résulte que les procédés de teinture appliqués à ces colorants sont très imparfaits et qu'un simple lavage à l'eau suffit, en général, pour faire disparaître une grande partie de la couleur. Malgré ces inconvénients, les ponceaux et les orangés sont aujourd'hui très employés pour la teinture du coton, mais à la condition spéciale que les tissus fabriqués avec des cotons teints à l'aide de ces produits, ne soient pas destinés à subir même un simple lavage à l'eau froide.

Les procédés les plus généralement employés pour la teinture des cotons en ponceau et orangé sont les suivants :

1° Passer le coton dans un bain de stannate de soude à 3° B, tordre, faire un second passage en bain froid à 15 ou 20 0/0 d'alun, auquel on peut ajouter un peu de gélatine, soit environ 5 kilog. pour 100 kilog. de coton, tordre, puis

teindre, en commençant à froid et montant peu à peu jusqu'à 50°, dans un bain préparé à raison de 2 à 5 kilog. de colorant pour 100 kilog. de coton, auquel on peut ajouter un peu d'acétate d'alumine ou d'alun dans la proportion de 2 à 3 kilog. Il est en général préférable de faire cette addition de sel d'alumine, non pas au commencement de la teinture, mais après 20 minutes ou une demi-heure. On relève alors le coton, on ajoute au bain la solution du sel préparée à l'avance, on rentre le coton et on continue la teinture jusqu'à l'épuisement le plus complet possible du bain. Il n'y a plus ensuite qu'à essorer et faire sécher. (*Échantillons n°* 31 *et* 32).

2° Passer le coton, pendant un quart d'heure, dans un bain bouillant de savon de Marseille à 10 kilog. pour 100 kilog. de coton, tordre, donner un second bain froid de sel, d'étain ou de stannate de soude à 3° ou 4° B, tordre, puis passer une dernière fois dans un bain, à 50°, de 5 kilog. de gélatine, essorer et teindre comme précédemment.

Teinture en écarlate. — Les procédés employés pour la teinture des ponceaux et des orangés sont applicables à la teinture du coton en écarlate. On peut encore faire usage, comme mordant, de tannin fixé en gélatine. Après avoir bien imprégné le coton d'une solution de tannin à 5 ou 8 grammes par litre, on le passe en bain de gélatine à 5 ou 10 gr. par litre, on lave et on teint en bain d'écarlate à la température de 50° à 60°. Les nuances, ainsi obtenues, résistent parfaitement au lavage.

Safranine.

La safranine a été signalée, pour la première fois, par M. Perkin (1) comme se produisant accessoirement dans la fabrication du violet d'aniline. Son mode de préparation resta d'abord assez obcur, on savait seulement qu'elle prenait naissance par l'action successive, sur l'aniline, de l'acide azoteux et de l'acide arsénieux, jusqu'au jour ou MM. Hof-

(1) *Proceedings of the Royal Institution*, CBV, p. 572.

mann et Geyger (1) publièrent le résultat de leurs recherches sur cette matière colorante et vinrent confirmer ce fait, qu'avait déjà constaté M. Ch. Girard, que pour la préparation de la safranine il faut employer des anilines lourdes à point d'ébullition élevé. Après avoir reconnu qu'elle ne se forme, ni avec l'aniline pure, ni avec la toluidine cristallisée ou un mélange de ces deux corps, mais qu'elle s'obtient aisément avec la toluidine liquide, bouillant à 198°, ils en conclurent qu'elle dérive de l'orthotoluidine et lui attribuèrent la formule $C^{21} H^{20} Az^4$.

D'après M. Adolphe Ott, une bonne méthode pour préparer la safranine consiste à soumettre d'abord, à l'action de l'acide nitreux, les huiles lourdes d'aniline, formées d'un mélange d'aniline et d'orthotoluidine, dont le point d'ébullition est compris entre 198° et 200°, provenant en général des bases échappées dans la fabrication de la fuchsine, de façon à les transformer en dérivés diazoïques que l'on traite alors par l'acide arsénique sirupeux. Cette seconde phase de l'opération est semblable à celle dont on fait usage pour la fabrication de la fuchsine, mais en ayant soin d'opérer à une plus basse température. A la fin on chauffe la masse au bain de sable, jusqu'à apparition d'une coloration violette. On peut remplacer l'acide arsénique par l'acide nitrique; mais, dans ce cas, les rendements sont moins bons et il y a production d'acide picrique.

L'opération terminée, on fait bouillir la masse avec de l'eau calcaire, on filtre sur des filtres en laine et la liqueur filtrée, saturée par l'acide chlorhydrique et additionnée de sel marin, abandonne la safranine, que l'on purifie en la redissolvant dans l'eau acidulée et en la précipitant par le chlorure de sodium.

Un autre procédé consiste à faire réagir, à une basse température, de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'ani-

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellshaft*, 1876. p. 462 et 526.

line lourde et de nitrite de potassium. Il se produit les mêmes dérivés diazoïques que précédemment, que l'on oxyde incomplètement par l'acide arsénique. On chauffe et, quand une petite quantité de la masse se dissout en violet rouge dans l'alcool, on dissout le tout dans une grande quantité d'eau. On filtre et on achève l'oxydation de la liqueur filtrée en la faisant bouillir avec du bichromate de potassium, jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur rouge intense. On la neutralise alors par un lait de chaux qui précipite des matières brunes et grises ainsi que de l'arsénite et de l'arséniate de chaux, on filtre et on précipite la safranine par le sel marin.

D'après M. Otto N. Witt (1), il ne serait pas nécessaire, pour produire la safranine, d'oxyder la toluidine préalablement traitée par l'acide nitreux ; on pourrait l'obtenir en chauffant l'orthoamidoazobenzol avec du chlorhydrate d'orthotoluidine en solution alcoolique, vers 150-200°, en l'absence de tout oxydant et même à l'abri de l'air.

Ce résultat explique le mécanisme de la formation de la safranine. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, une molécule d'amidoazotoluol est réduite, les quatre atomes d'hydrogène, nécessaires à cette réaction, étant enlevés, partie à la toluidine qui se trouve présente, partie à une autre molécule d'amidoazotoluol, ce que l'on peut exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix} Az-C^6H^4-CH^3 \\ \| \\ Az-C^6H^3 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ \\ AzH^2 \end{matrix}}_{\text{amidoazotoluol}} + \underbrace{C^6H^4\!\!\begin{matrix} AzH^2 \\ \\ CH^3 \end{matrix}}_{\text{toluidine}} = \underbrace{\begin{matrix} Az-C^6H^4-CH^2 \\ \| \\ Az-C^6H^3 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} CH^2 \\ \\ AzH^2 \end{matrix}\!\!>Az\text{-}C^6H^4CH^3}_{\text{safranine}} + 4H$$

Mais comme on observe que la toluidine est régénérée et qu'il se forme en outre du paradiamidotoluol, le même qui prend naissance par réduction de l'amidoazotoluol, il faut admettre une seconde phase dans la réaction, dans laquelle

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 875, et *Moniteur scientifique*, 1877, p. 691.

une deuxième molécule d'amidoazotoluol se trouve détruite pour donner naissance aux produits précédents en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{array}{l} Az-C^6H^4-CH^3 \\ \| \qquad\quad\ \ CH^3 \\ Az-C^6H^3 \quad\ \ AzH^2 \end{array}}_{\text{amidoazotoluol}} + 4H = \underbrace{C^6H^3 \begin{cases} (AzH^2)^2 \\ CH^3 \end{cases}}_{\text{paradiamidotoluol}} + \underbrace{C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ CH^3 \end{cases}}_{\text{toluidine}}$$

L'action d'un oxydant, dans la préparation de la safranine, paraît donc superflue. D'autre part, une très petite quantité de chlorhydrate de toluidine doit suffire, puisque ce corps est toujours régénéré, et c'est en effet ce que l'expérience a pleinement confirmé.

La safranine se rencontre dans le commerce à l'état de chlorhydrate. L'étude de la base a été faite par MM. Hofmann et Geyger qui sont parvenus à l'extraire au moyen de l'oxyde d'argent. Elle est soluble dans l'eau et, par évaporation, se dépose sous forme de cristaux rouge brun qui, après dessication à 100°, acquièrent un reflet métallique tirant sur le vert. On en rencontre dans le commerce de nuances plus ou moins jaunes, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence de plusieurs safranines homologues, telles, par exemple, que celle de MM. Dale et Schorlemmer dont la formule est $C^{20}H^{18}Az^4$.

Les sels de safranine sont en général solubles dans l'eau en rouge brun. Leur solution, additionnée d'acide chlorhydrique, prend une belle teinte violette qui passe au bleu foncé si on ajoute plus d'acide, puis devient verte et enfin vert clair.

Teinture en safranine. — La safranine est principalement employée pour remplacer le carthame, dans la teinture du coton. Les meilleurs mordants à employer sont l'étain et le tannin ou les sels de plomb. Les cotons sont d'abord passés dans une solution de sel d'étain ou d'oxymuriate d'étain à 2° B, puis, sans laver, dans une décoction de sumac, ou une solution de tannin à 2 ou 4 grammes par litre. On lave et teint en bain de safranine, monté à raison

de 3 à 5 kilogrammes de matière colorante pour 100 kilogrammes de coton, auquel on ajoute un peu d'acide acétique qui donne plus de vivacité à la nuance. On entre à froid et on monte peu à peu jusqu'à la température de 50 à 60 degrés (*échantillon n°* 34).

On peut encore, après avoir mordançé le coton en tannin, le passer à froid dans une solution de stannate de soude, tordre, répéter au besoin une seconde fois les mêmes opérations, laver et teindre comme précédemment.

En faisant usage, comme mordant, des sels de plomb, on obtient des nuances plus violacées. Le coton, après avoir été passé dans une solution de savon à 1 kilogramme par 10 kilogrammes de coton, est tordu, puis passé à froid dans un bain de 1 kilog. 500 d'acétate de plomb, lavé et teint, à la température de 50°, dans un bain de safranine, sans addition d'acide qui a une tendance à violacer la couleur.

Enfin, on peut encore faire usage de tannin fixé en gélatine ou en émétique, d'après les mêmes méthodes que celles que nous avons indiquées précédemment. Le coton est d'abord passé dans une solution de tannin à 5 gr. par litre dont on détermine la fixation par un passage en bain de gélatine à 5 gr., ou d'émétique à 10 gr. par litre. On lave et teint à 50° en bain neutre de safranine. Les nuances, ainsi obtenues, sont plus vives et plus pures que par les autres méthodes. En ajoutant au bain de teinture une petite quantité d'une matière colorante jaune, on peut obtenir, avec la safranine, des nuances oranges.

Enfin, on a encore proposé, pour la teinture en safranine, de mordançer le coton par un passage au bouillon dans une solution de nitrate d'urée à 2 gr. par litre, suivi d'un passage dans une solution de biphosphate de chaux à 5 gr. par litre. Cette méthode serait également applicable aux diverses couleurs d'aniline avec lesquelles elle permettrait d'obtenir des nuances très vives et très pures.

Bleu méthylène (1).

Le bleu méthylène est obtenu par la fabrique Badoise d'aniline et de soude de Mannheim, d'après la réaction observée, par Charles Lauth, entre l'hydrogène sulfuré et les solutions étendues de diamines aromatiques, en présence d'agents oxydants. Le point de départ est la diméthylaniline qu'il est facile de transformer en son amido-dérivé correspondant ; on commence par produire à froid le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, en faisant réagir le nitrite de potassium, en présence de l'acide chlorhydrique et de l'eau, sur la diméthylaniline. On transforme ensuite ce chlorhydrate en amidodiméthylaniline d'après les méthodes de réduction connues, soit par le fer, l'étain ou le zinc finement divisé, soit par l'hydrogène sulfuré, ce dernier procédé étant celui que l'expérience a démontré être le plus convenable. A cet effet, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution aqueuse de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, additionnée d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée. Pour produire la matière colorante, il suffit alors d'ajouter du perchlorure de fer en léger excès, à la solution de chlorhydrate d'amidodiméthylaniline ainsi obtenue, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ait complètement disparu. On peut aussi renverser la série des opérations, c'est-à-dire oxyder d'abord l'amidodiméthylaniline, puis réduire ce produit d'oxydation, instable par lui-même, en employant un très léger excès d'hydrogène sulfuré. La matière colorante ayant été produite d'une manière ou de l'autre, on l'isole complètement en y versant du chlorure de sodium ou une solution de chlorure de zinc, puis on filtre et on lave pour en séparer le précipité insoluble qui s'est produit en même temps. Au moyen de chlorure de

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1274 et 1881, p. 764.

sodium et de chlorure de zinc, on sépare de nouveau la matière colorante de la liqueur filtrée et l'on recueille sur un filtre la combinaison double de zinc et de matière colorante.

Le mérite de ce procédé, comparé à celui de M. Lauth, consiste en ce que la paraphénylènediamine, qui était employée par cet expérimentateur et qu'on ne pouvait se procurer qu'avec difficulté, est remplacée par de l'amidodiméthylaniline facile à obtenir.

Le bleu méthylène est soluble dans l'eau et l'alcool, les réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré ou l'hyposulfite de soude décolorent ses solutions, que les oxydants ramènent à leur couleur primitive. La soude et la potasse donnent des précipités volumineux bleus, tandis que l'ammoniaque ne trouble pas la solution.

Le chlorhydrate du bleu paraît avoir pour formule $C^{16}H^{18}SAz^{4}HCl$, mais son étude n'est pas encore assez avancée pour qu'il soit possible de se prononcer sur sa constitution.

Teinture en bleu méthylène. — Le meilleur mordant, pour la teinture en bleu méthylène sur coton, est le tannin dont on peut déterminer la fixation sur la fibre par l'emploi de l'alumine, du fer, de l'émétique ou de la gélatine. Les proportions de tannin à employer peuvent varier de 5 à 10 grammes par litre suivant la nuance que l'on veut obtenir. On passe le coton dans ce bain, on le tord, puis on lui donne, à la température de 40 à 50°, un second passage dans une solution de l'un des agents fixateurs indiqués précédemment.

Acétate d'alumine à 4° on 5° B.

Acétate de fer à 4 ou 5° B.

Émétique, 5 à 8 grammes par litre.

Gélatine, 10 à 12 grammes par litre.

Dans ces conditions, l'intensité de nuance dépend surtout de la concentration du bain de tannin. Si au contraire, ce qui donne d'aussi bons résultats, on passe d'abord le

coton dans le bain d'alumine, de fer, d'émétique ou de gélatine, puis dans le bain de tannin, la quantité de matière colorante, déposée sur les fibres, dépendra de la concentration du bain de sel métallique ou de gélatine employé. (*Échantillons* nos 35 *et* 36.)

Avec l'alumine on obtient des tons bleu pur, avec le fer des tons très foncés à reflets cuivrés, avec l'émétique des nuances présentant beaucoup d'analogie avec celles fournies par l'alumine, enfin, avec la gélatine, des tons violacés se rapprochant des bleus d'indigo plus nourris et plus corsés que ceux fournis par l'alumine ou l'émétique.

Dans tous les cas, quel que soit le procédé de mordançage employé, les cotons, après avoir été lavés, sont prêts à recevoir la teinture.

D'après MM. Lamy et Edouard Kopp (1), la nature de l'eau employée dans le bain de teinture présente une certaine importance. D'après ces auteurs, l'eau distillée donne les meilleurs résultats, ce qui tend à prouver que l'eau la plus pure possible sera toujours à préférer. L'eau de rivière donne, avec le fer, des tons bleus verdâtres, et avec l'alumine des tons bleus un peu moins foncés qu'avec l'eau distillée. Cette même eau de rivière, additionnée d'huile, donne de très mauvais résultats, non-seulement comme nuance de bleu, mais aussi au point de vue de l'égalité de la teinture. L'addition de sel de soude ou de carbonate de soude fournit, par contre, de très bons résultats ; il en est de même du phosphate de soude et surtout du mélange de ces deux sels que l'on pourra employer dans les proportions de 200 grammes de chacun d'eux par 100 litres d'eau ordinaire.

Quant à la proportion de matière colorante, elle peut varier de 1 à 2 kilog. par 100 kilogrammes de coton.

Le bain étant préparé, on entre le coton à froid et on monte peu à peu, en une demi-heure, jusqu'à l'ébullition

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1880, p. 382.

que l'on maintient encore environ une demi-heure. On relève le coton, on le lave à grande eau et on le fait sécher. Les bleus méthylènes, ainsi obtenus, résistent très bien au savon neutre bouillant, au chlore, à la lumière et à l'air, surtout ceux obtenus avec les mordants d'alumine qui paraissent un peu plus solides, surtout au savon bouillant, que ceux provenant de l'emploi du mordant de fer. Mais, d'après MM. Lamy et Edouard Kopp, ce qui les distingue surtout des bleus d'indigo, c'est leur peu de résistance aux lessives bouillantes de cendres qui les font passer rapidement au gris, tandis que l'indigo résiste très bien à cette épreuve. C'est là, pour ces bleus, une infériorité très notable, puisqu'il suffirait d'un savonnage en savon un peu caustique, pour détruire la nuance du bleu et la faire passer au gris.

Le bleu méthylène est encore employé pour obtenir des verts, par son union avec diverses matières colorantes jaunes. A cet effet, on commence par teindre le coton en cachou ou bois jaune, on le mordançe en tannin et alumine ou gélatine et on le teint en bleu méthylène, comme nous l'avons indiqué précédemment. En faisant varier la nuance et l'intensité de la matière colorante jaune, on peut obtenir différents tons de verts très beaux et très solides.

Teinture sur cotons bruts. — Le bleu méthylène, fixé sur cotons bruts non filés, dans de bonnes conditions, résiste bien à l'action du foulon, et est aujourd'hui assez employé dans l'industrie de la draperie. La teinture s'effectue comme celle des cotons en écheveaux, en mordançant d'abord en bain de tannin, assez concentré, à 3 pour 100 du poids du coton, puis en émétique ou acétate de fer, à la température de 50 à 60°. Vu le prix assez élevé de l'émétique, on le remplace assez souvent par un mélange de 10 parties de sulfate de zinc et 5 parties d'acétate de soude. On peut également employer l'acétate d'alumine ou la gélatine.

Après ce mordançage, les cotons sont lavés, essorés, puis passés à la déchireuse, afin de bien ouvrir toutes leurs parties et rendre la teinture plus égale. Celle-ci s'effectue, en général, par petites portions à la fois, en faisant usage d'eau additionnée de carbonate et de phosphate de soude, comme nous l'avons indiqué précédemment. La proportion de bleu à employer est d'environ 1 kilog. et demi pour 100 kilog. de coton. On entre à froid, on monte peu à peu jusqu'à l'ébullition que l'on maintient quelque temps, on laisse égoutter, on lave et on termine par un bain de savon. (*Echantillon n°* 58.) Pour obtenir des nuances bien unies, il est nécessaire d'introduire dans la cuve de teinture une grande quantité d'eau. Comme, après la teinture, le bain se trouve complètement épuisé, il n'y a pas à craindre de pertes de matière colorante.

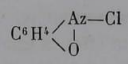
On peut encore obtenir des bleus très foncés en donnant au coton, avant la teinture, un pied de cachou de Laval ou d'un autre colorant analogue. Enfin, en donnant au coton avant de le teindre en bleu, un pied de cachou ou de bois jaune, on peut obtenir, comme sur cotons filés, différents tons de verts, assez solides pour pouvoir être employés dans la draperie.

Indophénols (1).

Ces nouvelles matières colorantes, récemment brevetées par MM. Horace Kœchlin et Otto. N. Witt, et dont quelques-unes paraissent appelées à un grand avenir industriel, ont des teintes bleues et violettes et sont remarquables par leur bon marché et leur solidité. Elles sont aujourd'hui fabriquées, en grande quantité, par MM. Léopold Casella et Cie de Francfort-sur-Mein et MM. Durand et Huguenin de Bâle.

(1) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 840, note de M. Nœlting.
— 1882, p. 327 et 390.

On les obtient d'après deux méthodes différentes : la première consiste à faire réagir les dérivés nitrosés des amines aromatiques tertiaires, ou des phénols, ou des chloroquinonimides



et ses homologues sur des solutions alcalines de phénols, à la température ordinaire. Le colorant se développe au bout d'un certain temps ; sa formation est beaucoup accélérée si l'on ajoute au mélange un agent réducteur, tel que la poudre de zinc ou l'oxyde stanneux et un peu d'ammoniaque. Les auteurs recommandent spécialement l'emploi de la nitrosodiméthyle et diéthylaniline et du nitrosophénol et, comme phénols, le phénol ordinaire, la résorcine, l'orcine et les deux naphtols α et β, ainsi que leurs homologues et leurs produits de substitution.

La seconde méthode consiste à oxyder, en solution faiblement alcaline ou acidulée avec un acide faible, tel que l'acide acétique, ou mieux encore, en solution complètement neutre, un mélange d'un dérivé paramidé et d'un phénol. Comme oxydants, on peut employer tous les agents ordinaires, tels que les chromates, les ferricyanures, les permanganates, les hypochlorites et même, dans certains cas, l'oxygène de l'air.

Le dérivé de l'α-naphtol, plus spécialement désigné sous le nom d'*indophénol*, est d'une couleur bleue, celui du phénol a une teinte plus verdâtre, ceux de la résorcine et du β-naphtol sont violets.

La meilleure méthode, pour préparer l'indophénol, consiste à dissoudre une molécule d'α-naphtol dans 3 molécules de soude caustique et une grande quantité d'eau. A cette liqueur, on ajoute une solution d'une molécule de chlorhydrate de diméthylparaphénylénediamine et une quantité suffisante d'alcali pour redissoudre le précipité qui a pris naissance. Le liquide obtenu est peu coloré, mais, sous l'in-

fluence de l'oxygène de l'air, il passe rapidement au bleu et, si cette action est maintenue assez longtemps, l'indophénol se dépose en cristaux. Cependant, il est préférable de faciliter la réaction par une addition d'un agent oxydant, tel que le ferricyanure de potassium ou mieux encore le chromate de potassium. Si en effet, à une solution de chromate neutre de potassium, on ajoute la liqueur alcaline précédente, on n'observe d'abord aucune réaction, mais, si on la rend légèrement acide par des additions successives d'acide acétique, qui transforme le chromate neutre en chromate acide, on voit aussitôt la liqueur se troubler et prendre un ton bleu cuivré. Le précipité formé est très divisé et est recueilli sur un filtre, on le lave pour éliminer les eaux-mères, et il est livré au commerce sous forme de poudre sèche ou de pâte qui, desséchée à l'air, se présente sous forme de morceaux bleus, à cassure conchoïdale, ressemblant exactement à l'indigo *Guatemala*.

L'indophénol du commerce renferme, comme impureté, une petite quantité d'une matière colorante violette qui se fixe avec lui dans les opérations de la teinture, mais qui ne nuit en rien à la beauté de la nuance. Pour l'avoir pur, il suffit de le laver avec de l'eau acidulée à 1 0/0 d'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée.

Le véritable dissolvant de l'indophénol est l'alcool, auquel il communique une belle couleur bleue. Il est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue intense, que l'addition d'eau fait virer au rouge sale. Chauffé, avec précaution, il se sublime en aiguilles bleues ressemblant à l'indigotine. Traité par une solution chlorhydrique de sel d'étain, il se transforme en une poudre grise, qui est une combinaison de leucoindophénol et de chlorure d'étain. Cette poudre, recueillie sur un filtre, est livrée au commerce sous le nom d'*indophénol blanc*. Cette leucobase est soluble dans 40 parties d'eau et possède la curieuse propriété de rester indifférente et

inoxydable à l'air tant qu'elle se trouve dans un milieu même très faiblement acide, mais, sous l'influence des alcalis, elle absorbe rapidement l'oxygène en régénérant l'indophénol et c'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi de l'indophénol en teinture. Sous l'influence de divers autres agents réducteurs, tels que la glucose, l'indophénol peut encore être réduit en liqueur alcaline, à la façon de l'indigo, en donnant naissance à un liquide verdâtre avec des stries et des reflets bronzés à la surface.

La réaction, en vertu de laquelle les indophénols prennent naissance, permet d'espérer qu'elle pourra être généralisée et donner lieu, dans l'avenir, à la découverte de nouvelles matières colorantes.

Teinture en indophénol. — La teinture en indophénol est très simple et peut s'exécuter d'une façon analogue à celle de la teinture en indigo. On prépare d'abord le produit de réduction de l'indophénol, en délayant dans de l'eau alcaline, avec de la glucose, la pâte d'indophénol bleu et chauffant à 80°. Le liquide devient verdâtre avec des stries et reflets bronzés à la surface ; il prend, en un mot, toutes les apparences d'une belle cuve d'indigo. On étend alors la liqueur avec de l'eau chaude et on y plonge le coton. Lorsqu'on est arrivé à la nuance voulue, ce dont on s'assure en prélevant de temps en temps un échantillon, on sort le coton, on l'exprime, on le lave et on développe la couleur par une exposition prolongée à l'air ou mieux par un bain oxydant. En sortant du bain, le coton est d'une couleur vert-grisâtre qui, par oxydation, passe au bleu indigo. Comme oxydant, on peut se servir de tous les agents usuels, par exemple le bichromate de potasse ; mais, d'après MM. Kœchlin et Witt, il serait préférable de faire usage d'une solution ammoniacale d'un sel cuivrique (sulfate, nitrate, chlorure), dans laquelle on insuffle de l'air au moyen d'un barbotteur Kœrting. Le sel cuivrique oxyde le leukindophénol, en passant à l'état de sel cuivreux, et celui-ci est transformé de nouveau en sel cuivrique par l'oxy-

gène de l'air. Le bain oxydant peut ainsi servir indéfiniment. La théorie de cette teinture est exactement la même que celle de la teinture en indigo.

Une autre méthode, qui paraît préférable, consiste à effectuer la réduction de l'indophénol au moyen de l'oxyde d'étain.

On fait dissoudre, à froid, 6 kilogrammes de sel d'étain dans 24 litres d'eau et on y verse doucement, en agitant, une solution tiède de 6 kilogrammes de carbonate de potasse dans 24 litres d'eau. Il se forme un précipité que l'on recueille sur une toile. D'un autre côté, on prépare du nitromuriate d'étain en mélangeant une partie de sel d'étain avec une partie d'acide nitrique à 36°.

On neutralise cette liqueur par une quantité égale d'oxyde d'étain en pâte et on ajoute au mélange, l'indophénol, préalablement humecté avec de l'acide acétique. Quand la réduction est opérée et que la liqueur a pris une teinte rougeâtre, on l'étend d'eau et on y passe le coton préparé en huile ou acide sulforicinique, comme pour la teinture en rouge d'Andrinople. Vu le peu d'affinité du leukindophénol pour les fibres végétales, il faut manœuvrer le coton assez longtemps dans ce bain. La teinture terminée, on lave et on développe la nuance par un passage en bain de bichromate de potasse, à 1 pour cent, à la température de 50°.

La nuance bleue, fournie par l'indophénol, résiste très bien au savon, ainsi qu'à l'action, même directe, des rayons solaires. Elle résiste également au foulon et pourrait, sous ce rapport, être employée avec avantage pour la teinture des cotons bruts, destinés à la draperie.

CHAPITRE X

NOIR D'ANILINE

Le noir d'aniline, par ses propriétés, son mode de production et d'application, se différencie complètement des autres couleurs d'aniline. Alors que celles-ci sont livrées au teinturier toutes préparées et prêtes à employer, le noir d'aniline ne se forme que sur les fibres mêmes. En outre, tandis que les couleurs d'aniline se font remarquer par leur peu de solidité et leur faible résistance aux agents chimiques et atmosphériques, le noir d'aniline, au contraire, est, de toutes les couleurs, la plus solide que l'on connaisse.

Pendant longtemps, il n'a été employé que pour l'impression des tissus, quoique pourtant il existât déjà des procédés permettant de l'appliquer sur les fibres textiles, par voie de teinture. Ces procédés ont, il est vrai, subi d'heureuses modifications qui en ont rendu les résultats meilleurs et l'emploi plus facile ; mais, s'ils n'ont pas été utilisés dans le principe, il faut surtout en rechercher la cause dans les prix trop élevés auxquels revenait cette teinture ; les prix de l'aniline et des autres produits, spécialement du bichromate de potassium, n'étaient pas alors, abordables industriellement. Le verdissage, auquel ces noirs étaient si sujets, fut également une des causes qui en ont entravé le développement. Aussi, aujourd'hui que le prix de l'aniline et du bichromate de potassium a considérablement diminué et que l'on est arrivé, en même temps, à obtenir des noirs inverdissables, l'emploi de cette couleur a pris une extension considérable.

La découverte du noir d'aniline est en général attribuée à

John Lightfoot qui, en 1863, prit un brevet pour la production, en teinture et en impression, d'une couleur *noire nouvelle*, par l'action, sur un sel d'aniline, d'agents oxydants, tels que le chlorate de potassium, le perchlorure de cuivre et autres sels métalliques. Cependant, avant lui, Perkin s'était fait breveter, en 1856 en Angleterre et en 1858 en France, pour la formation d'une couleur, à laquelle il donnait le nom d'*indisine*, obtenue par la réaction du bichromate de potassium sur les sels d'aniline. Crace-Calvert, en 1860, indiquait aussi une méthode pour obtenir, sur tissus, par voie de teinture ou d'impression, une couleur dite *émeraldine*, par l'action du chlorate de potassium sur un sel d'aniline ; cette couleur était verte, passait au bleu par l'action des alcalis mais n'était autre, évidemment, qu'un noir d'aniline incomplet.

Ces trois premiers brevets indiquent donc déjà très clairement les moyens de produire du noir, par l'emploi, soit des chromates, soit des chlorates et des sels métalliques, comme agents oxydants.

Or tous les brevets qui ont été pris dans le même but, depuis cette époque, reposent encore sur l'emploi des mêmes ingrédients et ne sont, par le fait, que de peu de valeur. Quelques-uns offrent des perfectionnements importants, mais le principe de la formation du noir est toujours resté le même. Nous allons du reste passer en revue ces différents brevets, en ne nous attachant toutefois qu'à ceux ayant pour but la teinture proprement dite des fibres de coton et dans lesquels on pourra trouver quelques renseignements utiles pour l'obtention de cette importante couleur.

Le premier brevet, pour la teinture en noir d'aniline, fut pris le 15 juillet 1865 par M. Bobeuf. L'auteur prescrit de passer les tissus en bichromate de potassium, puis en chlorhydrate d'aniline, ou inversement, au degré voulu et reconnu le meilleur pour ne pas altérer les fibres, ou bien encore, d'effectuer la teinture en un seul bain, obtenu par le mélange de solutions neutres de sel d'aniline et de bichro-

mate de potassium avec addition d'acide à ces deux solutions mélangées. Il admet que, dans ces conditions, il se forme un précipité, par double décomposition entre le sel d'aniline et le chromate mis en présence, et que la nuance de ce précipité varie avec l'espèce d'acide combiné à l'aniline.

Le 5 août 1865, M. Allaud prit un brevet identique, dans lequel il propose également, pour la production du noir, des passages alternatifs en bichromate de potassium et en chlorhydrade acide d'aniline.

En 1867, M. J. Persoz indique les deux méthodes suivantes : mordançer le coton en chromate de plomb insoluble, puis teindre en bain de chlorhydrate d'aniline ; ou bien encore, dit-il, former directement le noir sur la fibre en passant celle-ci dans des bains successifs de sels d'aniline et d'agents oxydants ou inversement, méthode toujours semblable à celles de MM. Bobeuf et Allaud. Plus tard, en 1871, il indique le moyen de teindre les tissus en noir, par voie de pulvérisation des liquides, en faisant arriver sur le tissu en mouvement, soit simultanément, soit successivement, des solutions de bichromate de potassium et d'un sel d'aniline.

Le 27 février 1869, M. Higgin propose l'emploi d'une combinaison d'aniline avec une solution d'un chlorure métallique, dont la base ne s'oppose pas à la formation du noir. Parmi les différents chlorures les plus propres à cet usage, il cite les sesquichlorures de fer et de chrome.

Le 5 mai 1869, M. Lauth se fait breveter pour la formation du noir d'aniline par fixation sur la fibre d'un mordant métallique insoluble, capable de former un précipité au contact d'une solution acide d'un sel d'aniline. Pour cela, le coton, imprégné d'une solution de chlorure de manganèse, est passé, à l'ébullition, dans de la lessive de soude, puis dans un bain de chlorure de chaux et, finalement, est teint en chlorhydrate d'aniline. M. Lauth recommande en outre de fixer le noir, après teinture, à l'aide d'un bain oxydant bouillant dont la composition est variable avec la nature et l'intensité du ton qu'il s'agit de produire (sels de

chrome, de cuivre, de fer, seuls ou associés aux chlorates, chromates de potassium, etc.). Après ce fixage, le coton est lavé à l'eau courante, puis savonné.

Le 3 juin 1872, MM. Jarosson et Muller-Pack recommandent, dans leur brevet, de passer d'abord la fibre en mordant de fer, puis dans une solution de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potassium, d'oxyder en vase clos, à la température de 50 à 60°, puis de faire virer la nuance, pendant une demi-heure, dans un bain de bichromate de potassium acide, chauffé à 50°.

Dans le brevet Pinckney, du 2 février 1874, nous trouvons un exemple de teinture en un seul bain au moyen des sels de vanadium ou d'uranium, dont John Lightfoot avait déjà signalé les avantages en 1871. L'auteur indique les proportions suivantes :

Sel de vanadium	0gr,125
Chlorure de nickel	20 , 000
Chlorate d'aniline	150
Chlorate de potasse	100
Eau	2500

Les cotons sont plongés dans ce bain et la teinture se fait soit à froid, soit à chaud.

Il nous faut maintenant citer les nombreux brevets de M. Samuel Grawitz dont le premier date du 30 septembre 1874 et qui, pour la plupart, ne sont que des reproductions de brevets antérieurs. D'après l'auteur, la formation du noir d'aniline, par sa méthode, repose sur l'action de certains sels métalliques et de chlorates ou de bichromates sur l'aniline ou ses sels.

Pour la teinture du coton, il indique la marche suivante (certificat d'addition du 29 avril 1875) :

On prépare d'abord le coton dans un bain renfermant :

Eau	100 litres.
Acide chlorhydrique	8 »
Huile d'aniline	4 »
Perchlorure de fer liquide à 45° B	4 »

on le tord, puis on le met à digérer, cinq à six heures, dans un deuxième bain renfermant :

Eau	1000 litres.
Bichromate de potassium	8 kilog.

On lave à l'eau froide et l'on recommence la même série d'opérations jusqu'à ce que la nuance soit suffisamment foncée. On reconnaît que l'opération est terminée quand le coton, bien lavé au sortir du bain de bichromate, présente un reflet brun. On fait alors virer sa nuance au noir bleuâtre, en le passant dans un bain bouillant de savon, à 10 grammes par litre.

Dans un autre brevet (24 août 1876), M. Grawitz décrit les méthodes à suivre pour arriver au noir, par l'emploi d'un seul bain. On peut, dit-il, monter d'abord le bain avec les éléments métalliques seuls et l'aniline, laisser le coton y prendre une teinte verte de plus en plus foncée, puis ajouter au bain même, l'oxydant, c'est-à-dire du chlorate ou du bichromate de potassium. Ou bien encore, on peut monter tout d'abord le bain avec la totalité des éléments qui le constituent, dans un état de concentration tel qu'il ne se forme pas de précipité, mais tel aussi qu'ils puissent réagir assez promptement aussitôt l'introduction des matières à teindre, et c'est à cette dernière méthode qu'il donne la préférence.

Pour 100 kilog. de coton, il indique les proportions suivantes :

Eau,	800 litres.
Bichlorure de cuivre,	250 grammes.
Huile d'aniline,	6 kilog.
Acide chlorhydrique.	24 kilog.
Bichromate de potassium,	9 kilog. 600

On peut, dans ce procédé, supprimer l'emploi du cuivre. La teinture est complète en une heure et même moins, et le noir présente un reflet bronzé que l'on élimine par un bain de savon bouillant.

Dans le même brevet, il indique encore les quantités suivantes :

Eau,	800 litres.
Huile d'aniline,	6 kilog.
Acide chlorhydrique,	12 —
Chlorate de potassium,	8 —
Perchlorure de fer à 50° B.	8 —

On entre à froid et on élève peu à peu la température jusqu'à la nuance voulue.

Pendant l'espace de temps compris entre la publication des différents brevets de M. Grawitz, d'autres brevets furent pris par divers auteurs avec lesquels ceux de M. Grawitz offrent beaucoup d'analogie, tels sont ceux de M. Coquillon du 10 mars 1875, de M. Leriche du 23 août 1875, de M. Jeannolle du 7 avril 1876.

Le procédé de M. Coquillon est basé principalement sur la réaction que les sels de fer opèrent, à froid ou vers 40°, sur une dissolution contenant du chlorhydrate d'aniline et du chlorate de potassium. Pour teindre, on opère de la façon suivante : Pour 20 kilogrammes de coton, on prend 3 kilog. d'aniline et 4 kilog. d'acide chlorhydrique. On ajoute à la solution, après son refroidissement, 2 kilog. de chlorate de potassium dissous dans 30 à 35 litres d'eau et finalement 25 litres de protochlorure de fer à 20° B. On plonge le coton dans ce mélange et on laisse monter la couleur pendant 8 à 12 heures à la température ordinaire. Après ce temps, on relève les écheveaux, on les tord et on les passe dans une solution de carbonate de sodium à 10 ou 15°, on lave, puis on les porte dans un bain de bichromate de potassium, chauffé à 40 ou 50°, contenant environ 200 grammes de ce sel par 30 ou 35 litres d'eau. Ce bain a pour but de donner plus de résistance au noir et d'empêcher le *verdissage*; on peut y laisser le coton environ une demi-heure, il n'y a plus alors qu'à le laver et lui donner un bain de savon.

M. Leriche, dans son brevet, revient au mode de tein-

ture par voie de passages successifs en solution chaude de chlorate et de bichromate de potassium mélangés et de sulfate d'aniline. En opérant à chaud, il obtient, dit-il, des noirs *inverdissables*.

Quant à M. Jeannolle, il opère en un seul bain et indique, pour 100 kilog. de coton, les proportions suivantes :

Eau,	1,000 litres.
Acide chlorhydrique,	15 kilog.
Acide sulfurique,	5 —
Aniline,	6 —
Bichromate de potassium,	9 — 600.

Enfin, il nous faut encore citer le procédé de M. Ladureau, qui consiste à passer les écheveaux de coton dans un bain de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potassium, de chlorure de manganèse et de bichromate de potassium. Après les avoir tordus, on les expose 24 heures à l'air, et on achève de développer la nuance dans un bain de bichromate.

Et celui d'Antony Guyard, qui consiste dans le traitement d'un sel d'aniline par les composés du vanadium ou de l'uranium, seuls ou mélangés à un sel de nickel, en présence d'un agent oxydant, comme le chlorate de potassium.

Telles sont, avec la cuve au noir d'aniline de M. Goppelsroëder, dont nous parlerons plus loin et qui n'a reçu aucune application industrielle, les principales méthodes qui, successivement, ont été proposées pour l'obtention de cette remarquable matière colorante.

Mais, quelque nombreux que soient les brevets pris sur cette matière, les principes mêmes de cette teinture sont encore les mêmes que ceux émis, dans le principe, par MM. Lightfoot, Perkin ou Crace-Calvert ; ils reposent toujours sur l'oxydation d'un sel d'aniline par les chlorates ou les bichromates, soit seuls, soit en présence de sels métalliques de cuivre, de vanadium, de fer, que Lightfoot avait, le premier, signalés comme favorables à la réaction. M. Bobeuf, dans son brevet du 12 juillet 1865, avait presque ré-

solu le côté pratique de la question en indiquant la marche à suivre pour la teinture du coton en noir d'aniline et tous les brevets, pris depuis cette époque, n'en sont, il faut l'avouer, que des modifications plus ou moins heureuses.

Le noir, obtenu par la plupart des procédés que nous venons d'indiquer, quoique présentant une résistance très grande à la plupart des agents chimiques, offre cependant le grave inconvénient de verdir sous les influences acides et spécialement par l'action de l'acide sulfureux. Cette altération est évidemment très-superficielle, puisqu'un simple passage en bain alcalin ou en bain de savon suffit pour ramener la couleur à sa nuance primitive ; mais elle offre cependant de graves inconvénients. Ainsi, des tissus confectionnés avec ces noirs d'aniline, abandonnés dans un magasin, ne tardent pas à présenter, à la place des plis, c'est-à-dire aux endroits qui se trouvent en contact direct avec l'air, une teinte verdâtre, très apparente quand la pièce est dépliée. Cet inconvénient du noir d'aniline a été, dans le principe, un obstacle sérieux à sa fabrication, mais aujourd'hui que l'industrie sait produire des noirs inverdissables, leur emploi a pris un très grand développement.

Les premiers noirs d'aniline inverdissables ont, d'après M. Girardin, été livrés au commerce en 1868 par les frères Stalars de Lille, et la meilleure preuve que le noir inverdissable était obtenu par eux, c'est que leur coton noir pouvait être associé, sans inconvénient, à la laine soufrée, c'est-à-dire encore imprégnée d'acide sulfureux. M. Girardin cite encore divers fabricants de Rouen qui, dès 1870, commencèrent à faire des noirs inaltérables, mais ce n'est que quelques années plus tard que le procédé fut rendu public.

En l'année 1876, divers brevets furent pris, dans ce but, par MM. Orr, Grawitz, Malherbe, etc., tous basés sur l'emploi de solutions chaudes d'agents oxydants, tels que bichromate de potassium, chlorates d'alumine, d'ammoniaque, etc... mais en somme identiques au procédé que MM. Kœchlin frères ont rendu public en faisant ouvrir, le

20 novembre 1876, un pli cacheté, déposé par eux le 9 avril de la même année, c'est-à-dire à une date antérieure à celle de tous les brevets cités plus haut. Ce procédé consiste à soumettre le noir ordinaire, à la température de 95°, à l'action de bains oxydants, formés de solutions de sels ferriques, d'acide chromique ou de certains chlorates, facilement décompasables, comme le chlorate d'alumine.

Les différentes méthodes, employées aujourd'hui pour la teinture en noir d'aniline des cotons en écheveaux, quoique basées sur les mêmes principes, peuvent cependant être divisées en deux classes assez distinctes : l'une, qui est la plus ancienne, comprenant les procédés dans lesquels la teinture est effectuée à une température d'environ 50 ou 60 degrés et l'autre, qui tend à se substituer à la première, dans laquelle la teinture s'effectue complètement à la température ordinaire. Dans ces deux méthodes, le seul agent d'oxydation dont on fasse usage est le bichromate de potassium ; les sels de vanadium, qui, en impression, ont reçu d'heureuses applications, ne paraissant pas avoir pu encore être appliqués avec avantage à la teinture.

Procédé à chaud. — La cuve de teinture étant remplie d'eau, on y introduit d'abord le chlorhydrate d'aniline acide, que l'on obtient, en traitant, dans une terrine, de l'huile d'aniline pour noir par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau ; la solution effectuée, on la verse dans la cuve, puis on y ajoute le bichromate de potassium que l'on a également fait dissoudre dans un seau, avec de l'eau chaude. Quelquefois on ajoute encore au bain une certaine quantité d'acide sulfurique, dont on peut se dispenser, si la proportion d'acide chlorhydrique employée a été suffisante.

Certains teinturiers montent leur bain en deux fois, c'est-à-dire mettent d'abord dans la cuve la moitié seulement des ingrédients nécessaires, puis, au bout d'une heure, relèvent le coton et ajoutent alors le reste des produits nécessaires à la teinture.

Les proportions, généralement employées, sont, pour 50 k. de coton :

Eau,	800 litres.
Acide chlorhydrique,	20 kilog.
Aniline,	5 —
Bichromate de potassium,	7 — 5

Ou encore :

Eau,	800 litres.
Acide chlorhydrique,	12 kilog.
Acide sulfurique,	3 — 2
Aniline,	5 —
Bichromate de potassium,	7 — 5

Ces proportions sont du reste variables avec l'espèce de noir que l'on veut obtenir et c'est la quantité d'aniline employée qui doit règler les proportions des autres substances. Les noirs les plus beaux et les plus résistants sont toujours ceux préparés avec la plus forte proportion d'aniline.

Le bain une fois monté, on y manœuvre le coton à froid, jusqu'à ce que la nuance commence à apparaître, puis on élève la température à 50 ou 60 degrés pour achever la teinture. L'opération peut durer de une heure à trois heures et s'effectue d'autant plus rapidement que le bain est plus concentré et que son acidité est plus prononcée.

Le coton prend d'abord une teinte gris-verdâtre qui passe au vert de plus en plus foncé et finalement devient noire.

Quand le bain de teinture est monté en deux fois, on commence d'abord par teindre pendant une heure à froid, on relève alors le coton qui n'a pris encore qu'une teinte verdâtre, on ajoute le reste des ingrédients nécessaires, on manœuvre encore les écheveaux pendant une heure à la température ordinaire, puis, pendant la troisième heure, on élève peu à peu la température jusqu'à 50°, que l'on maintient jusqu'à ce que la nuance soit bien développée.

Dans tous les cas, la teinture terminée, on relève le coton, on le lave à l'eau courante, puis on lui donne un bain bouillant de savon, à 5 ou 7 grammes par litre, additionné d'un peu de carbonate de soude. Il prend ainsi une nuance noir-bleuâtre qui se rapproche d'autant plus du noir-noir que l'opération de la teinture a été poussée plus loin. Il n'y a plus ensuite qu'à essorer les écheveaux et les sécher à l'étuve, à 50 ou 60°.

Les proportions indiquées précédemment pour le bain de teinture, tout en donnant de bons résultats, n'ont rien d'absolu et peuvent varier dans certaines limites. Cependant il importe d'observer qu'un excès d'acide tend toujours à donner des noirs rougeâtres, il en est de même d'un chauffage trop prolongé qui donne en outre des noirs quelque fois dégradés et d'un lavage toujours difficile. Si au contraire, la température n'est pas maintenue assez longtemps, le noir a un ton bleuâtre et verdit très facilement sous les influences acides.

Enfin, une précaution qu'il importe d'observer, est de n'élever que très lentement et progressivement la température du bain de teinture, car, par l'application d'une chaleur trop élevée au commencement de l'opération, le noir, au lieu de se déposer sur la fibre, se trouverait précipité dans le bain.

Les noirs, obtenus par les procédés que nous venons de décrire, sont, en général, susceptibles de verdir sous les influences acides ; pour obtenir des noirs inverdissables, il faut, soit les soumettre à une oxydation convenable, soit modifier un peu le mode de teinture précédent.

D'après MM. Kœchlin frères, pour rendre inverdissables des noirs ordinaires, il suffit de les traiter, après rinçage, par le mélange suivant :

Sulfate ferreux,	20 kilog.
Bichromate de potassium,	5 —
Acide sulfurique à 66°,	15 à 18 litres.
Eau,	60 à 70 litres.

On prend 5 litres de ce mélange qu'on ajoute à 500 litres d'eau, on chauffe à 75° et on y manœuvre le coton pendant trois quarts d'heure, puis on lave et savonne comme précédemment.

M. Grawitz, dans son brevet du 11 Octobre 1876, indique un procédé absolument identique et plus tard, le 15 Février 1877, il donne la méthode suivante pour obtenir, en un seul bain, des noirs inverdissables.

Eau,	150 litres.
Acide chlorhydrique,	4 —
Aniline.	1 —
Bichromate de potassium,	2 kilog. 5.

On manœuvre le coton dans ce bain pendant trois quarts d'heure à froid, puis on élève progressivement la température jusqu'à l'ébullition qu'on maintient au moins un quart d'heure.

Les noirs ainsi obtenus sont en effet inverdissables, mais ce procédé a l'inconvénient d'altérer assez fortement le coton.

D'après M. John Bryson Orr (brevet du 13 Octobre 1876), on obtient également des noirs inverdissables en donnant au coton, après teinture, un bain bouillant de bichromate de potasse légèrement acidulé (procédé déjà indiqué par MM. Lauth et Coquillon), qu'on fait suivre, après lavage, d'une ébullition d'une demi-heure en bain contenant 1 0/0 de chlorate d'alumine ou d'ammoniaque.

D'après M. Lamy, il serait préférable de faire usage de solutions d'acide chromique, qui n'auraient pas, comme le bichromate, l'inconvénient de rougir le noir. Il propose à cet effet un bain formé de :

Eau bouillante,	100 litres.
Bichromate de potassium,	1 kilog.
Acide sulfurique à 66°,	425 grammes.
ou	
Acide hydrofluosilicique, à 25° B,	1 kilog.

Enfin, d'après M. Brandt (1), on peut encore éviter le verdissage des noirs d'aniline en les passant dans un bain faible de violet d'aniline. Ce procédé donne d'assez bons résultats et le violet, absorbé par le noir, résiste à un chlorage énergique.

Procédé à froid. — Ce procédé qui, par les nombreux avantages qu'il présente, aura bientôt complètement remplacé l'ancien procédé à chaud, est cependant peu connu et, malgré sa simplicité, le nombre d'ateliers qui en font usage est encore assez restreint.

Les ingrédients employés pour la production du noir par cette nouvelle méthode, sont toujours à peu près les mêmes, mais de notables modifications ont dû être apportées dans leurs proportions relatives.

D'après les nombreux essais qui ont été effectués dans mon laboratoire, par l'un de mes élèves M. André Henry, les quantités qui paraissent fournir les meilleurs résultats sont les suivantes :

Pour 100 kilog. de coton		
Acide chlorhydrique	16 à 20	kilog.
Acide sulfurique	20	»
Aniline	8 à 10	»
Bichromate de potassium	14 à 20	»
Sulfate ferreux	10	»

La proportion d'eau mise en œuvre doit être beaucoup moins considérable que dans le procédé à chaud ; cela est indispensable pour permettre à la réaction de s'effectuer complètement dans un espace de temps relativement restreint et de là la nécessité de faire usage de barques de forme spéciale.

Celles construites pour cet usage par MM. Tulpin de Rouen (fig. 14), ont deux mètres de long et se composent de deux compartiments, ayant une forme paraboïdale, et dis-

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1876, p. 441.

posés de façon à contenir le moins de liquide possible, tout en ayant une profondeur suffisante pour permettre de manœuvrer facilement les écheveaux de coton. A cet effet, au-dessus de chaque compartiment, se trouvent disposées deux bobines quadrangulaires, pouvant recevoir chacune 5 kilogrammes de coton. En général, plusieurs de ces barques sont établies les unes à côté des autres de telle façon que toutes les bobines puissent être mises simultanément en mouvement au moyen d'une chaîne sans fin. Au-dessus de chaque barque se trouvent deux supports destinés à recevoir les bobines à la fin de l'opération.

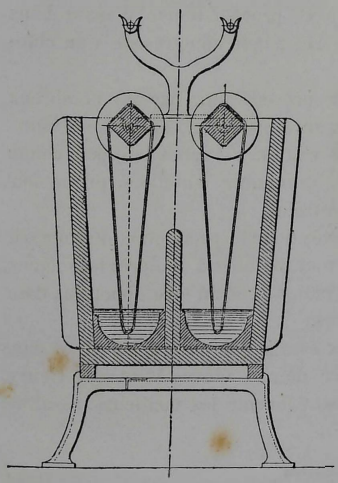


Fig. 14. — Cuve à teindre en noir d'aniline.

Afin d'éviter que, pendant le travail, les fils ne se mêlent, il est indispensable de faire tourner les bobines alternativement dans un sens et dans l'autre.

Les avantages de ces barques sont nombreux. Elles réalisent une économie notable dans la main d'œuvre, elles mettent en outre les mains des ouvriers à l'abri de l'action directe de l'acide chromique, enfin, par le mouvement régulier qu'y reçoivent les cotons, elles permettent d'obtenir une oxydation plus régulière du noir, à la surface de la fibre.

Sous le rapport des proportions des divers ingrédients nécessaires à la production du noir, il est indispensable,

comme on l'a vu précédemment, de modifier les doses généralement employées dans le procédé de teinture à chaud, à l'exception de l'aniline dont la quantité à introduire dans le bain, dépend surtout de la beauté et de la solidité du noir que l'on veut obtenir.

Ainsi, au lieu de faire usage d'acide chlorhydrique seul qui, dans le procédé à chaud, peut donner de très bons résultats, il est préférable de l'additionner d'une certaine quantité d'acide sulfurique qui, par son action plus énergique, facilite la réaction. Sous le rapport de la nuance, le mélange des deux acides est également préférable. L'acide chlorhydrique seul donne en effet des noirs bleus et l'acide sulfurique des noirs roux, tandis que le mélange des deux acides fournit les noirs se rapprochant le plus du noir absolu. C'est aussi ce qu'avait indiqué précédemment M. Persoz qui, dans un de ses procédés en noir d'aniline, conseille l'emploi du mélange de ces deux acides. Quant au bichromate de potassium, il faut également en augmenter la proportion afin de compenser, par la présence dans le bain d'une plus forte quantité d'acide chromique, l'action moins énergique de cet acide, à froid qu'à une température de 50° à 60°. Enfin, quoique sa présence ne soit pas indispensable, il paraît utile d'ajouter au bain une certaine quantité de sulfate ferreux, pour donner au noir une solidité plus grande; ce fait est du reste d'accord avec les observations de MM. Kæchlin frères, qui ont également conseillé l'emploi de ce sel pour rendre les noirs d'aniline inverdissables.

Ce nouveau procédé de teinture à froid ne diffère donc, comme on le voit, du procédé ordinaire à chaud que par les proportions des substances mises en œuvre.

Après avoir introduit l'aniline dans une terrine, on y ajoute l'acide chlorhydrique. étendu d'au moins son volume d'eau, de façon à maintenir, à l'état de solution, le chlorhydrate d'aniline formé; on y verse ensuite l'acide sulfurique, également étendu d'eau, puis le sulfate ferreux préalable-

ment dissous. D'un autre côté, on fait dissoudre le bichromate de potassium dans une quantité suffisante d'eau chaude. On dispose le coton, débouilli, lavé et essoré, sur les bâtons, puis, après avoir introduit dans la barque la quantité d'eau nécessaire, on y ajoute environ la moitié de chacune des solutions précédentes et on entre les écheveaux, que l'on manœuvre dans le bain pendant environ une heure ou une heure un quart. Au bout de ce temps, on relève le coton qui a déjà pris une teinte noire, on ajoute au bain le reste des solutions précédentes et on rabat les écheveaux que l'on continue de manœuvrer jusqu'à la nuance voulue, soit encore une heure et demie.

La durée de l'opération est donc environ de deux heures et demie.

Dès leur entrée dans le bain, les cotons prennent une teinte verdâtre, puis passent par le vert foncé, le bleu et enfin deviennent noirs. Le bain suit également une marche analogue, au commencement il est vert, puis se fonce de plus en plus et devient trouble quand la teinture est terminée. Pendant tout le temps, il se dégage une odeur piquante, analogue à celle de l'aldéhyde formique.

L'opération terminée, on retire le coton, on le lave à l'eau courante, puis on lui donne un bain de savon bouillant à 5 ou 7 grammes par litre, additionné d'environ 2 0/0 de carbonate de soude.

Le savon seul, en effet, donne des noirs violacés ou rougeâtres, le carbonate de soude au contraire donne des noirs bleus mais durcit le coton, c'est pourquoi il est plus avantageux de faire usage de leur mélange qui, tout en faisant virer la nuance au bleu, adoucit la fibre. (*Échantillon* n° 37).

On pourrait aussi faire usage d'un bain d'huile tournante émulsionnée avec du carbonate de soude, mais ce mélange a l'inconvénient de donner au coton une odeur désagréable, aussi serait-il préférable de se servir d'une solution de sulforicinate d'ammoniaque dont l'emploi permettrait de produire des noirs sans le secours de la chaleur à aucun moment de leur préparation.

Les noirs ainsi obtenus ont, en général, une solidité suffisante pour tous les usages auxquels on les destine, ils sont inaltérables à l'air et ne verdissent pas sensiblement, même sous l'influence de solutions étendues d'acide sulfureux.

Cependant, si l'on voulait obtenir des noirs complètement inverdissables, il faudrait avoir recours, comme nous l'avons indiqué précédemment pour les noirs faits à chaud, au procédé décrit par MM. Kœchlin frères et qui, de tous ceux proposés jusqu'aujourd'hui pour arriver à ce résultat, est celui qui paraît donner les meilleurs résultats. (*Échantillon* n° 38).

Les noirs bleus et les noirs bronzes peuvent encore être obtenus par une méthode semblable à celle que nous venons d'indiquer, il suffit pour cela de diminuer les proportions des différentes substances qui composent le bain et de continuer la teinture moins longtemps. Le coton, lavé et séché sans passage en bain de savon, présente alors une nuance brun-rougeâtre, que l'on désigne sous le nom de couleur bronze ; par l'action des alcalis il devient bleu et verdit très-facilement sous les influences acides. Enfin, si au lieu de faire sécher le coton immédiatement après la teinture, on lui donne un bain de savon bouillant, il prend une teinte violacée que l'on peut faire virer au bleu franc par une addition de carbonate de soude.

Nous avons dit précédemment que l'emploi des sels de vanadium qui, en impression, ont donné d'excellents résultats pour la production du noir d'aniline, n'avaient pas encore été appliqués industriellement à la teinture proprement dite du coton. M. Witz (1), qui a fait une étude approfondie sur l'emploi de ce métal dans la production du noir, paraît cependant être arrivé, dans cette voie, à des résultats très satisfaisants, tant sous le rapport économique que sous le rapport de la nuance. D'après ce chimiste, le noir au vanadium se développe sur écheveaux avec une rapidité que

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1876, p. 331.

l'on peut régulariser aisément parce qu'elle est toujours proportionnelle à la richesse du bain en vanadium. Le noir teint est d'une nuance aussi belle et aussi solide qu'on peut le désirer, suivant la quantité d'aniline employée. Celle-ci varie ordinairement, par rapport au poids du coton, dans des proportions très-étendues, suivant qu'il est nécessaire d'obtenir une solidité plus ou moins grande de la couleur, ou que l'on cherche à obtenir l'économie aux dépens de la résistance.

Les proportions extrêmes paraissent être comprises entre 20 kil. et 5 kil. de chlorhydrate d'aniline par 100 kil. de coton filé, suivant la solidité du noir que l'on désire, 40 à 50 0/0 de ce sel en chlorate de potassium, ou la quantité équivalente en tout autre chlorate, puis une quantité indéterminée, mais très faible, de vanadium, que l'on augmente, suivant les cas, sans dépasser toutefois 1/300 du poids du chlorydrate, comme maximum. La couleur est ensuite développée par oxydation dans une étuve chaude et humide.

L'affaiblissement du coton, dans cette oxydation, en présence du vanadium à la température de 25 à° 30, est insensible ; ce qui est le plus a craindre, ce sont les inégalités de nuance qui peuvent résulter d'un séchage partiel ou d'un manque de contact uniforme des fils avec l'air. Mais il est permis d'espérer que ces inconvénients étant écartés, on pourra obtenir, par l'emploi du vanadium en teinture, des avantages équivalents à ceux qu'on en a retirés dans l'impression des tissus.

Enfin, avant de terminer tout ce qui est relatif à la teinture en noir d'aniline, entrons encore dans quelques détails, relatifs à la cuve en noir d'aniline de M. Goppelsroëder (1). La base du noir électrolytique, obtenue en traitant, par un alcali, le noir formé au pôle positif, se dissout dans l'acide sulfurique fumant; cette liqueur, traitée par l'eau, donne un précipité vert qui, après neutralisation par une lessive

(1) *Bull. de la Société chimique*, t. XXVII, p. 386.

alcaline, donne une solution bleue violacée dont la propriété la plus remarquable est de pouvoir être réduite par divers agents réducteurs. Tel est le principe sur lequel repose ce nouveau genre de teinture. Au lieu de faire usage de noir électrolytique, on peut tout aussi bien se servir des noirs d'aniline du commerce, mais il faut les purifier par un traitement à l'eau bouillante et à l'acool. On les traite ensuite à chaud, par une solution de potasse ; la base, rendue libre, est lavée à l'eau, séchée, puis dissoute dans l'acide sulfurique fumant et cette solution, versée dans l'eau, donne un précipité qu'on sépare du liquide coloré en brun rouge. Ce précipité paraît noir, mais, étendu en couche mince, il est vert; on le dissout dans une lessive de potasse et la solution alcaline, chauffée légèrement avec de la glucose, prend une teinte jaunâtre ou jaune-brun, mais redevient rapidement bleue par l'action de l'air. Si, dans une semblable cuve, assez concentrée, de noir d'aniline, on trempe des fibres végétales, elles se colorent rapidement à l'air en violet, puis en bleu-violet et en bleu, teintes qui verdissent par les acides étendus. Mais, si l'on traite la fibre bleue par un bain suroxydant, le noir se développe. Si le bleu était clair, on obtiendra un gris, si le bleu était foncé, un noir. Suivant la concentration de la cuve, on peut donc obtenir les nuances les plus variées, du gris très clair au noir très-foncé. On peut aussi ajouter la cuve au noir à la cuve d'indigo et rehausser ainsi la teinte bleue de cette dernière. Dans un essai comparatif de cuve d'indigo et de cuve d'indigo additionnée de cuve au noir, celle-ci donnera des bleus beaucoup plus foncés et il n'y a plus, après la teinture en cuve commune, qu'à traiter les fibres comme on le fait pour la cuve à l'indigo seule, puis à suroxyder le noir avec une solution de ferrichlorure acidulée.

La solution alcaline bleu-violet peut aussi être réduite par l'hydrosulfite de calcium ou la poudre de zinc, mais non avec le sulfate de fer et la chaux comme on le fait pour l'indigo. Pour obtenir un noir très foncé, on peut opérer de la façon

suivante : Tremper le coton alternativement dans la cuve et l'exposer à l'air, jusqu'à ce qu'il soit arrivé à du bleu très foncé, puis suroxyder pour arriver au noir non verdissant. Après cela, on recommence à tremper alternativement dans la cuve et à exposer à l'air; on suroxyde de nouveau et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la nuance noire voulue.

Teinture des cotons bruts, en noir d'aniline. — Le noir d'aniline, à cause de sa solidité, est la couleur la plus employée dans la teinture des cotons bruts non filés, destinés à la draperie. Pour obtenir des nuances plus unies on le recouvre en général d'un noir au campêche. Le bichromate de potasse employé dans la teinture en noir d'aniline semble, dans ce cas, servir de mordant à l'hématine et donner plus de solidité au deuxième noir employé comme remontage. La teinture, en général, s'effectue à chaud mais les procédés dont on fait usage, sont très-variables sous le rapport des quantités de matières à employer, selon le degré de solidité du noir qne l'on veut obtenir.

D'après M. Grawitz, pour 100 kilog. de coton, on peut employer :

Aniline	8 kilog.
Bichromate de potasse	16 »
Acide chlorhydrique	32 »

Eau 3 à 400 litres par kilogramme d'aniline employée.

On entre à froid, on remue bien le coton pendant une heure, puis on élève peu à peu la température jusqu'au bouillon en une heure. On retire le coton du bain, on le laisse égoutter, on le lave et on le passe ensuite dans le bain de remontage.

Un autre procédé consiste à effectuer la teinture dans des baquets d'une centaine de litres de capacité, par petites portions de 5 kilogrammes. Dans chacun de ces baquets on introduit :

Eau	85 litres.
Chlorhydrate d'aniline	0^k,500
Acide chlorhydrique	0 ,250
Acide sulfurique	0 ,500
Bichromate de potasse	0 ,500

Après avoir bien remué le coton dans ce mélange, pendant environ une heure, on transvase tous les baquets, avec le coton qu'ils renferment, dans une grande barque chauffée à la vapeur et dans laquelle on continue l'opération pendant encore une heure et demie. Ce procédé permet de manœuvrer le coton d'une façon plus uniforme et donne des teintes plus unies.

Enfin, un troisième procédé consiste à introduire, pour 50 kilog. de coton, dans une barque, pouvant être chauffée à la vapeur, 1000 litres d'eau auxquels on ajoute :

Aniline	5 kilog.
Acide chlorhydrique	10 »

que l'on a préalablement fait dissoudre avec un peu d'eau dans une terrine.

Au moment de teindre, on ajoute :

Bichromate de potasse	6 kilog.
Perchlorure de fer	0^l,600
Acide sulfurique	0 ,600

On remue le coton à froid dans ce mélange pendant une heure, on le relève, puis on ajoute au bain :

Bichromate de potasse	2 kilog.

On rentre le coton, que l'on manœuvre encore une demi-heure, en élevant la température jusqu'à 80°, puis on le lave.

Quels que soient les procédés employés pour la teinture en noir d'aniline, les cotons, une fois lavés, n'ont plus alors qu'a subir l'opération du remontage au campêche.

Pour cela, on les fait bouillir, environ une heure, dans une décoction d'extrait de campêche, on les relève et, après

leur refroidissement, on les passe dans un bain de pyrolignite de fer. Les bains de campêche et de pyrolignite de fer doivent être assez concentrés, mais ils peuvent servir assez longtemps au même usage, il suffit pour cela de les maintenir à la même concentration. Au sortir du bain de fer, les cotons doivent être abandonnés à l'air le plus de temps possible, puis sont passés, à la température de 50 à 60°, dans une solution de bichromate de potasse à 2 ou 3 0/0, pour achever de fixer la couleur. Il n'y a plus alors qu'à les laver, les passer dans un léger bain d'huile émulsionnée dans une lessive faible de carbonate de soude pour les adoucir, et les faire sécher (*Echantillon n°* 59).

Les cotons, teints en noir d'aniline et campêche, comme nous venons de l'indiquer, subissent une très forte augmentation de poids qui peut atteindre jusqu'à 20 et 30 0/0 du poids du coton blanc mis en œuvre, suivant la concentration des bains employés.

Constitution du noir d'aniline. — Si l'on envisage le développement de l'industrie du noir d'aniline, qui est aussi celui des différentes nuances par lesquelles passe la couleur pour arriver au noir inaltérable, on rencontre d'abord l'éméraldine, qui est une matière colorante verte, résultant d'une déshydrogénation ou oxydation incomplète de l'aniline, puis le noir ordinaire qui est déjà plus oxydé, mais qui verdit par l'action des acides, enfin le noir non verdissant dont l'oxydation a été poussée plus loin et qui est le terme ultime de la réaction.

Pendant longtemps, on a cru que la présence d'un sel métallique était indispensable à la production du noir d'aniline. Aujourd'hui, on est d'accord pour le considérer comme un produit d'oxydation ou plutôt de déshydrogénation de l'aniline, à la formation duquel la présence d'un métal n'est nullement nécessaire. MM. Coquillon (1) et Goppelsroëder ont pu en effet le préparer par l'électrolyse d'une solution

(1) *Comptes-Rendus*, t. LXXXI, p. 408.

d'un sel d'aniline, en faisant usage, afin d'éviter la présence d'un métal quelconque, d'électrodes en charbon préalablement traitées par de l'acide chlorhydrique.

En pratique, comme nous l'avons vu, on ne fait usage, pour la production du noir d'aniline, que de bichromate de potassium en solution acide qui agit alors par son acide chromique, ou de chlorate de potassium en présence d'un corps capable de le décomposer, comme un acide énergique ou un sel de cuivre ou de vanadium.

D'après M. Rosenstiehl (1), le noir d'aniline se produit toutes les fois qu'un sel d'aniline se trouve placé dans un milieu déshydrogénant, tel que, oxygène actif, chlore ou oxydes du chlore moins oxygénés que l'acide chlorique. Dans le cas où l'on fait usage de chlorates et de sels de cuivre ou de vanadium, il faudrait, d'après cet auteur, attribuer aux produits gazeux, provenant de la décomposition des chlorates par ces métaux, la formation du noir et non, comme l'avait fait M. Guyard, et comme on l'avait généralement admis, à l'action directe des sels métalliques employés au maximum d'oxydation qui, en se désoxydant, céderaient leur oxygène à l'aniline pour se réoxyder de nouveau au contact des chlorates et continuer ainsi le même cycle d'opérations. Il admet en outre que la substance verte qui se forme d'abord et à laquelle on donne souvent le nom d'éméraldine, devient noir-bleu par une action plus prolongée des gaz chlorés ou de l'acide chromique, et qu'il en résulte que deux noirs doivent exister : l'un noir-vert, incomplet ; l'autre, noir-bleu, dérivant du premier par déshydrogénation, et que c'est le mélange de ces deux noirs qui constitue le noir verdissable du commerce.

La constitution du noir d'aniline est loin d'être encore déterminée d'une façon absolue. Vu l'insolubilité de ce corps dans tous les dissolvants, sa préparation, dans un état de pureté convenable, présente en effet de grandes difficultés.

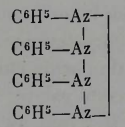
(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1876.

Cependant il résulte des travaux de MM. Rosentiehl et Nietzki, que le noir d'aniline est le sel d'une base dérivant de l'aniline par déshydrogénation. Pour obtenir cette base, il suffit de traiter le noir ordinaire par une solution de potasse ou de soude, la base reste insoluble et peut se dissoudre dans l'aniline avec une couleur bleue, ainsi que dans l'acide sulfurique fumant en violet-bleu ou vert foncé, d'où l'eau la précipite à l'état de sulfate insoluble. Ce sulfate, d'après Goppelsroëder, est soluble dans les lessives alcalines en bleu violacé et la propriété la plus remarquable de cette dissolution est de pouvoir être réduite, à la façon de l'indigo, par la glucose, l'hydrosulfite de calcium ou le zinc en poudre, en donnant une liqueur jaunâtre qui bleuit rapidement par l'action de l'air. C'est du reste la réaction que nous avons déjà décrite précédemment en parlant de la cuve au noir d'aniline.

D'après ce même chimiste (1), le noir d'aniline obtenu par électrolyse, purifié par des lavages à l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, aurait pour formule

$$C^{24}H^{20}Az^{4},HCl.$$

et serait par suite le chlorhydrate d'une tétramine, à laquelle il attribue la constitution suivante :



Ce noir serait du noir verdissant ; quant au noir non verdissant, il le considère comme un produit d'oxydation du précédent.

D'après M. Nietzki (2), le noir d'aniline aurait une constitution différente de celle que lui attribue M. Goppelsroëder.

(1) Goppelsroëder. *Société industrielle de Mulhouse*, 1877, p. 293.
(2) *Société chimique*, t. XXVI, p. 330.

Le noir sur lequel l'auteur a fait porter son étude avait été préparé en chauffant, vers 60°, un mélange de 20 gr. de chlorate de potassium, 30 gr. de sulfate de cuivre, 16 gr, de sel ammoniac et 40 gr. de chlorhydrate d'aniline pur, avec 500 grammes d'eau. L'addition d'acide chlorhydrique favorise la réaction. Le précipité fut épuisé par l'acide chlorhydrique étendu, séché, pulvérisé et traité successivement par la benzine, l'éther, le pétrole, l'alcool. On obtient ainsi une poudre mate, d'un vert foncé, que les alcalis transforment en un produit violet. C'est la base du noir, qui, après dessication, constitue une poudre bronzée.

Le produit primitif se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement d'acide chlorhydrique. Sa solution sulfurique est violette et donne, par addition d'eau, un précipité floconneux vert.

L'aniline dissout le chlorhydrate du noir avec une couleur verte et la base libre avec une couleur indigo foncé. L'addition d'acide chlorhydrique à la solution, précipite la majeure partie du noir à l'état de chlorhydrate.

L'analyse du chlorhydrate ainsi précipité, purifié par l'alcool bouillant, a conduit à la formule $C^{18}H^{15}Az^{3}HCl$. C'est la composition du bleu d'azodiphényldiamine de MM. Hofmann et Geyser et de la violaniline de MM. Girard, de Laire et Chapotaut. Ce noir pourrait donc être considéré comme le chlorhydrate d'une triamine

$$\left.\begin{array}{l} C^{6}H^{5}—Az— \\ \quad\quad\quad | \\ C^{6}H^{5}—Az \\ \quad\quad\quad | \\ C^{6}H^{5}—Az— \end{array}\right|$$

constituée par la soudure de 3 molécules d'aniline avec élimination de 6 atomes d'hydrogène.

$$3(C^{6}H^{7}Az) = C^{18}H^{15}Az^{3} + 6H$$

Le noir d'aniline a encore été analysé par d'autres chimistes, MM. Muller, Kayser, Meyer, qui lui ont encore attribué d'autres formules. Mais ces différences, comme M.

Meyer l'a fait remarquer le premier, doivent provenir de la grande altérabilité de ses sels, car, abstraction faite de l'acide, il est à remarquer qu'elles représentent toutes un multiple de la formule simple C^6H^5Az.

M. Nietzki (1) en traitant, à 150°-160°, l'acétate du noir par de l'aniline, a obtenu une matière colorante bleue qu'il considère comme du noir phénylé, c'est-à-dire comme résultant de la substitution de $C^6H^5(AzH^2)$ à AzH^3, de même, par l'action de l'iodure d'éthyle ou de l'anhydride acétique, il paraît avoir obtenu les noirs éthylés et acétylés.

D'après le même auteur, le noir d'aniline brut renferme un composé violet, soluble dans le chloroforme, qui semble être un homologue du noir d'aniline. On peut en effet l'obtenir avec l'orthotoluidine, et son analyse conduit à la formule n (C^7H^7Az). Il est donc probable que le noir d'aniline est le seul représentant, actuellement connu, de toute une nouvelle série de matières colorantes différente de celles de la rosaniline, de la safranine, etc.

Enfin, pour M. Nietzki, le noir inverdissable, obtenu par l'action du bichromate de potassium, serait le chromate de la base du noir, contrairement à l'opinion de M. Goppelsroëder, qui le considère comme un produit d'oxydation du noir ordinaire.

Gris d'aniline.

Ces gris sont obtenus par des méthodes semblables à celles employées pour la teinture en noir d'aniline ; mais les proportions des ingrédients à employer doivent être sensiblement diminuées. L'aniline employée pour ce genre de teinture est l'aniline N N fabriquée spécialement, pour la teinture en gris, par la maison Courtois, et qui est en grande partie formée de toluidine bouillant de 194 à 197 degrés.

Les gris d'aniline résistent parfaitement à l'action du fou-

(1) *Société chimique*, t. XXVII, p. 188 et t. XXXII, p. 67.

lon ; ils sont moins solides que les noirs, mais présentent, à l'action de l'air, une résistance plus grande que les gris au campêche de même intensité.

Les procédés, employés pour la teinture des cotons en écheveaux et des cotons bruts non filés, sont les mêmes et ne diffèrent qu'en ce que, pour ces derniers, les proportions d'eau à employer doivent être plus considérables.

Voici, d'après M. Duputel, qui s'est tout spécialement occupé de ce genre de teinture, les proportions les plus convenables pour obtenir ces gris sur cotons bruts :

Pour un gris clair, on introduit dans la cuve, pour 50 kilogrammes de coton.

Eau froide.	100 litres.
Acide sulfurique à 66°.	2^k, 5 à 3^k, 5.
Bichromate de potasse.	2^k, 5 à 3^k, 5.

D'un autre côté, on prépare dans un petit baquet un mélange de :

Acide chlorhydrique.	1^k,5 à 2^k,25.
Eau froide.	Environ un litre.
Aniline NN.	2^k,5 à 3^k,5.

que l'on ajoute au bain de teinture au moment de commencer l'opération. On manœuvre le coton dans ce bain pendant deux heures, à froid. On le relève, on l'abandonne à l'air pendant une heure, puis on le lave à l'eau courante. Le coton a ainsi acquis une nuance brunâtre, que l'on fait virer au gris par un bain de savon bouillant, dans lequel on doit le maintenir pendant au moins une heure. Ce dernier bain est obtenu en faisant dissoudre, dans 1,500 litres d'eau, 3 kilogrammes de savon blanc auxquels on peut ajouter 1 kilogramme d'huile d'olive. Il n'y a plus ensuite qu'à laver et faire sécher (*Echantillon* n° 39).

Pour obtenir un gris foncé ou gris de plomb, il faut employer, tout en suivant exactement la même marche, les proportions suivantes :

Pour 50 kilogrammes de coton :

Eau froide,	1,000 litres.
Acide sulfurique,	5 kilog.
Bichromate de potasse.	5 —
Acide chlorhydrique.	3 —
Aniline NN.	5 —

et terminer, comme précédemment, par un bain de savon bouillant, préparé avec 3 à 4 kilog. de savon blanc et 1 à 2 kilog. d'huile, pour 1,500 litres d'eau, auxquels on peut ajouter 1 kilog. de carbonate de soude. Enfin, pour obtenir des nuances de gris, plus ternes et moins bleutées, on peut monter le bain de teinture, pour 50 kilogrammes de coton, avec :

Acide chlorhydrique.	12 kilog.
Aniline.	4 —
Bichromate de potasse.	6 —

On manœuvre le coton dans ce bain pendant une heure à froid, puis on achève la teinture en montant, pendant encore une heure, jusqu'à l'ébullition. Au sortir du bain, le coton est d'un beau brun et devient gris-fer par une ébullition d'une heure, dans un bain de savon préparé comme précédemment (*Echantillon* n° 40). Par une oxydation plus forte, l'aniline NN pourrait donner d'assez beaux noirs, mais dont le prix de revient serait supérieur à celui des noirs obtenus avec l'aniline ordinaire et qui ne présenteraient, sur ces derniers, aucun avantage.

Grenat de naphtylamine.

Les couleurs obtenues avec la naphtylamine manquent en général de vivacité; en outre, l'odeur infecte et insupportable de ce produit et qui persiste sur les cotons, même après la teinture, en a considérablement limité l'emploi.

D'après M. Lamy (1), on peut utiliser la propriété que

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1876.

possède l'acide chromique de fixer rapidement les sels de naphtylamine, pour obtenir, sur les cotons en écheveaux, des nuances grenat assez belles et très solides.

Le nitrate de naphtylamine, employé pour cette teinture, est préparé en ajoutant à 1 kil. 560 de naphtylamine fondue à 40°, un mélange de 1 kilog. 350 d'acide nitrique à 40° B et 1 kilog. 350 d'eau froide. On porte le tout, peu à peu, à l'ébullition que l'on maintient pendant 40 minutes, en ayant soin d'éviter que la masse ne se boursoufle ; on obtient ainsi 3 kilog. 400 d'un sel cristallisé qui se présente sous forme d'une masse brune à l'intérieur et grise à la surface.

Pour teindre, on passe les cotons, préalablement mouillés, dans une solution de ce sel, puis aussitôt, dans un bain, de bichromate de potasse préparé en faisant dissoudre 60 grammes de bichromate de potasse et 45 grammes d'acide chlorhydrique à 22° B ou une quantité équivalente d'acide hydrofluosilicique, par litre d'eau. On lave et on répète plusieurs fois les mêmes opérations jusqu'à ce que le coton ait pris une nuance suffisamment foncée. La couleur manque d'éclat; pour l'aviver et lui donner une teinte grenat, il suffit alors de passer les cotons dans de l'ammoniaque, ou mieux dans une solution de 8 litres de chlorure de soude à 15° B, dans 700 litres d'eau. On lave et on fait sécher.

CHAPITRE XI

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

Indigo.

L'indigo paraît avoir été une des premières matières colorantes dont on ait fait usage en teinture. En outre, l'habitude qu'ont eue de tout temps les Indiens de se teindre les cheveux et de se colorer le visage avec le suc des plantes du genre indigofera et la coutume des Germains qui, au dire d'Ovide, se frottaient le visage avec le suc de l'isatis, pour faire peur à leurs ennemis, démontrent combien est ancien l'emploi de cette matière colorante. Ce n'est cependant que vers le commencement du XVIe siècle, c'est-à-dire depuis la découverte de la route de l'Inde en doublant le cap de Bonne-Espérance, que l'indigo fit son apparition en Europe. Mais son emploi, dans l'art de la teinture, éprouva une vive opposition de la part de ceux qui cultivaient le pastel, plante indigène de l'Europe, et plusieurs ordonnances royales, tant en France, qu'en Angleterre et en Allemagne, en interdirent l'emploi, dans le but de protéger le produit européen. On alla même jusqu'à en prohiber l'usage sous peine de mort. Mais, tandis qu'on recourait à ces moyens factices pour protéger l'industrie locale, les Hollandais voyaient leurs teintureries et leur commerce prendre un rapide développement et, alors qu'ils avaient déjà jeté les premiers fondements de la Compagnie hollandaise des Indes, les autres pays ne faisaient que lever l'interdiction apposée sur cette précieuse matière colorante qui devait bientôt devenir l'objet de transactions importantes que le développement extraordinaire apporté à l'in-

dustrie des matières colorantes artificielles et les tentatives nombreuses faites pour la remplacer, n'ont pu encore amoindrir.

Plantes indigofères. — L'indigo est un produit tinctorial, d'origine végétale, qui doit sa couleur et ses principales propriétés à un principe immédiat bleu, l'indigotine.

Les plantes qui renferment de l'indigo sont très nombreuses, mais celles que l'on cultive en vue de la fabrication de la matière colorante, appartiennent à la famille des légumineuses et au genre indigofera, ce sont surtout l'indigofera tinctoria ou indigotier des teinturiers ou des Indes, l'indigofera argentea ou indigotier à feuilles argentées ou glauque, l'indigofera disperma et l'indigotier franc on indigofera anil.

L'indigofera tinctoria est le plus riche en matière colorante, mais il donne un produit de mauvaise qualité. L'indigofera disperma donne un bon indigo, mais c'est l'indigofera argentea qui fournit les meilleurs produits.

Les principaux pays où l'on cultive l'indigotier sont :

L'Hindoustan ; dans le Bengale et les provinces de Béhar, de Benarès, d'Allahabad, d'Agrah, d'Aoude et de Madras ;

L'indo-Chine ;

La Chine ; dans les provinces méridionales et surtout dans celles de Kouang-Toung, de Kouang-Si, de Fo-Kien, de Formose et d'Haïnan ;

Le Japon ;

L'île Java ;

Les îles Philippines ;

L'Australie ;

L'Amérique ; au Brésil, dans le Venezuela, la Colombie, le Mexique, le Guatemala ; aux Etats-Unis, dans la Floride et le Mississipi ;

Enfin l'Afrique ; dans le Sénégal, le Soudan et la Haute-Égypte.

Il y a déjà longtemps, on a cherché à introduire en

France la culture de l'indigotier et des essais ont été faits aux environs de Perpignan et de Toulon ; mais, quoique la plante ait bien réussi, on a été forcé d'y renoncer, les produits ne compensant pas les dépenses qu'exigeait ce genre de culture.

Une tentative du même genre paraît avoir donné de meilleurs résultats, il y a quelques années, en Hongrie, où 12 hectares de terrain ont pu fournir environ 2,250 kilog. d'indigo d'assez bonne qualité.

Fabrication de l'indigo. — Dans l'Inde, l'indigo est fabriqué, en général, avec des feuilles fraîches, mais quelquefois aussi avec des feuilles sèches, par infusion dans l'eau bouillante. C'est même, paraît-il, le mode suivi sur la côte de Coromandel, ce procédé donne des produits moins beaux, mais exige moins de surveillance. La quantité d'indigo obtenue des feuilles sèches est de 1,8 0/0. D'après M. Kœchlin-Schwartz (1), qui a séjourné plusieurs semaines dans l'Inde, l'indigo est préparé, dans le bas Bengale, de la façon suivante : La plante coupée le matin et liée en paquets est chargée le soir dans de grandes cuves en maçonnerie avec de l'eau, où elle fermente pendant 9 à 14 heures. Au bout de ce temps, le liquide, qui a pris une teinte jaune plus ou moins foncée, est soutiré dans un bassin inférieur où on le bat, à l'aide de longs bambous, pendant deux ou trois heures; il prend ainsi une teinte vert pâle et abandonne, par le repos, des flocons d'indigo. On décante peu à peu l'eau surnageante et le dépôt est envoyé dans une chaudière où on le fait bouillir, pour arrêter une seconde fermentation qui gâterait la qualité du produit en le rendant noir, puis on le fait couler sur un grand filtre, formé d'une toile disposée au-dessus de nattes reposant sur une cuve en maçonnerie. La pâte d'indigo, ainsi obtenue, est alors pressée dans des boîtes en bois percées de trous, et le pain qui en résulte est soumis à la dessication, à l'abri du soleil, dans

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, t. XXVII, p. 307.

de vastes bâtiments en maçonnerie bien aérés. Les pains mettent de 3 à 5 jours à sécher, après quoi on les emballe dans de petites caisses et on les envoie à Calcutta, qui est le grand marché du Bengale.

D'après M. Ham-Brown, la culture et la fabrication de l'indigo à Benarès s'effectuerait de la façon suivante : La terre, qui doit être meuble et argileuse, reçoit d'abord trois labours, on sème à la volée et la graine germe du troisième au cinquième jour. Quand elle a 2 à 3 pouces et 6 ou 8 feuilles, on sarcle les jeunes plants et, après quatre-vingt-dix jours, la plante commence à fleurir et est bonne à récolter. On la coupe à 6 pouces de terre et elle est immédiatement transportée dans les cuves à tremper. On la place horizontalement et on la fixe par des poutres et des bambous, de manière qu'elle occupe le moins de place possible. On ajoute de l'eau en quantité suffisante pour recouvrir entièrement la plante. Le temps requis varie avec la température, en moyenne onze à quinze heures de macération suffisent, à la température de 35°. L'opération marche plus vite lorsque la plante est à maturité que lorsqu'elle est trop verte. On reconnaît du reste que la macération est achevée aux signes suivants : 1° dès que l'eau commence à baisser dans la cuve ; 2° que les bulles qui viennent à la surface crèvent aussitôt ; 3° en agitant la surface de l'eau, qu'elle se colore en orange verdâtre ; 4° que l'eau a une odeur piquante. L'eau est alors retirée et battue, d'abord doucement et ensuite en augmentant le battage, jusqu'à ce que la fécule commence à se déposer, que l'écume change de couleur et que l'eau, de verte qu'elle était, devienne bleue. On ajoute alors un peu d'eau froide ou d'eau de chaux pour hâter le dépôt de la fécule, qui ne se fait complètement qu'en trois ou quatre heures. L'eau surnageante est décantée et la fécule qui est au fond, transportée dans des chaudières. On doit la chauffer de suite en maintenant l'ébullition pendant cinq heures et agitant constamment, pour empêcher l'indigo de brûler. Quand il est assez bouilli, on le place sur

une table en le comprimant et on le laisse égoutter douze ou quinze heures ; on le porte à la presse où il subit une pression graduée de douze heures et, aussitôt après, il est enlevé, coupé, marqué et porté dans les séchoirs.

La fabrication de l'indigo, par les procédés que nous venons de décrire, exige, comme on le voit, des appareils assez dispendieux et de véritables usines auxquelles on a donné le nom de factoreries. Or il paraît que, dans certaines parties de l'Inde et surtout en Egypte, on met en usage des procédés beaucoup plus simples et qui paraissent fournir un indigo d'aussi bonne qualité.

D'après M. Bové (*Observations sur les cultures de l'Egypte*), voici la méthode qui serait suivie en Egypte :

Les tiges d'indigotier, d'abord hachées, sont introduites dans des jarres en terre cuite à moitié enfoncées dans le sol, on verse dessus de l'eau chaude, on foule la masse avec des bâtons pendant quelques heures, on égoutte les feuilles macérées dans des baquets pour que la fécule se dépose et on décante le liquide surnageant. On creuse alors une petite fosse dans la terre et, après en avoir saupoudré de sable, le fond et les parois, on y verse la fécule, elle s'y égoutte pendant quelques heures et quand elle est arrivée à consistance de pâte, on la met dans des moules ronds où elle achève de sécher. On lui donne ensuite la forme de pains du poids de quelques livres.

Classement commercial des indigos. — La diversité des méthodes employées pour la fabrication de l'indigo et en outre, les soins plus ou moins grands apportés à cette fabrication, l'espèce de plante dont on fait usage, la nature du sol et les diverses circonstances atmosphériques qui peuvent se présenter et qui influent sur la qualité du produit, ont donné naissance à un grand nombre de variétés d'indigo dont, à la vue, il est souvent très difficile d'opérer le classement.

Indigos Java. — Ce sont les plus légers de tous les indigos. Leur pâte est grasse, leur cassure est lisse, ils ont peu

de consistance et tachent les doigts par le frottement. La langue, appliquée sur leur cassure fraîche, y laisse une empreinte humide qui disparaît rapidement, d'où leur dénomination d'indigos chauds. Leur nuance est d'un beau bleu violet dans les qualités supérieures et d'un bleu cendré dans les sortes les moins riches.

Ces indigos, dont la teneur en indigotine est variable et souvent inférieure à celle des autres espèces, sont en général assez purs et ne renferment que peu de matières extractives, l'impureté provenant de matières minérales insolubles. Les Java sont surtout employés pour la fabrication du carmin d'indigo. Ils nous arrivent en carreaux aplatis, renfermés dans des caisses du poids de 20 à 60 kilogrammes.

Indigos Bengale. — Ces indigos comprennent toutes les variétés depuis les plus belles jusqu'aux plus communes. Les qualités supérieures sont le bleu surfin violet et le surfin violet et bleu ; elles sont friables, prennent un beau cuivré par le frottement de l'ongle, leur pâte est lisse et fine, ce qui les distingue des Java. Viennent ensuite les indigos violet pourpre et violet rouge ; leur cassure est unie et luisante, ils sont plus durs et plus denses que les précédents, leur teinte rougeâtre est due à la présence d'une assez forte proportion de matières extractives qui, sans doute, jouent un rôle en teinture, car ce sont ces sortes qui, en général, sont préférées par les teinturiers comme donnant les plus belles cuves. Enfin les dernières sortes de Bengale sont les variétés cuivrées, elles sont très dures, très denses, leur cassure fraîche présente une teinte métallique, mais qui ne prend pas de cuivré par le frottement de l'ongle, enfin l'humidité de la langue, déposée à leur surface, n'y disparaît qu'après un temps plus ou moins long, d'où leur dénomination d'indigos froids.

Au Havre les Bengale sont classés dans l'ordre suivant :

Bengale surfin violet et bleu.
» fin violet pourpre.

» beau violet pourpre.
» beau violet.
» moyen violet.
» bon violet rouge.
» bon moyen violet rouge.
» fin rouge.
» bon rouge.
» bon à fin cuivré.
» cuivré ordinaire et bas.

Tous les indigos du Bengale nous arrivent sous forme de gros morceaux cubiques, emballés dans des caisses de bois du poids de 120 à 140 kilog.

Indigos d'Oude. — Les meilleures qualités de ces indigos correspondent aux sortes moyennes des Bengale, dont ils se distinguent par leur robe terreuse, présentant les empreintes de la toile dans laquelle ils ont été pressés.

Indigos Kurpah. — Leur pâte est toujours impure et présente, dans son intérieur, un grand nombre de petits points blancs. Ils sont très employés en teinture, mais donnent de moins bons résultats que les Bengale. Ils nous arrivent en pierres cubiques, renfermées dans des caisses du poids de 60 à 80 kilog.

Indigos Madras. — Ces indigos sont fabriqués avec des feuilles sèches. Ils ressemblent beaucoup aux indigos Java, mais sans en avoir les qualités, ils sont très légers et renferment peu de matière extractive rouge. Ils nous viennent en pierres cubiques, par caisses de 80 à 90 kilog.

Indigos Manille. — On ne les rencontre que très rarement dans le commerce. Ils sont peu riches en matière colorante et assez légers, par suite de la craie qui est incorporée dans leur masse.

Indigos Guatemala. — Ils sont en petits morceaux irréguliers, gros comme le pouce, ayant en général l'aspect d'un boudin enroulé sur lui-même. Ils présentent de grandes analogies avec les Bengale. On les distingue en :

Guatemala flor, dont la pâte est d'un bleu vif, unie, tendre et légère.

Guatemala sobresaliente, il est moins léger et moins beau que le précédent.

Guatemala corte, sa pâte est ferme et de couleur rouge et cuivrée.

Ces indigos sont aujourd'hui très employés ; certaines sortes de corte sont d'un rouge feu très recherché pour la teinture.

Les indigos Guatemala sont fournis surtout par le Honduras et s'expédient, par San-Salvator, en surons de 60 kilogrammes.

Indigos Caraque. — Ils ressemblent aux Guatemala, mais, comme ils sont souvent mal préparés et falsifiés par des matières étrangères, leur exportation a considérablement diminué.

Indigos du Mexique. — Ils ont aussi beaucoup d'analogie avec les Guatemala et nous arrivent en caisses ou en surons. On avait, dans le principe, fondé beaucoup d'espérances sur ces indigos, il en était venu en effet de très bonnes sortes ; mais aujourd'hui, par suite d'une mauvaise fabrication, leur qualité est devenue très irrégulière et leur exportation, quoique plus importante que celle des Caraque, est encore très limitée.

Indigos de la Nouvelle-Grenade. — On ne les connaît que depuis une dizaine d'années. Ils sont très beaux et certaines sortes peuvent égaler les plus beaux Bengale.

On les classe en :

Fin à surfin.

Bon à beau.

Ordinaire.

Moyen.

Ils nous arrivent en caisses de 60 à 80 kilogrammes.

Caractères généraux des indigos. — L'aspect extérieur des pierres d'indigo est quelquefois terne et sableux ; on appelle indigo *bien robé* celui dont la surface n'est pas recouverte de matières étrangères et offre la couleur de la

masse. Mais, dans tous les cas, on ne doit juger de leur nuance que d'après une cassure fraîche, et la meilleure méthode est encore de faire ce que l'on appelle un *pastel*. Pour cela, on broie un peu d'indigo avec de l'eau de façon à en faire une pâte épaisse et on juge alors de la nuance par comparaison ; on doit toujours donner la préférence à l'indigo qui, dans ces conditions, offre les reflets les plus cuivrés.

On appelle indigo *sablé* celui qui, dans sa masse, présente des grains de sable ; on le dit *rubané* s'il offre des inégalités de nuance, enfin *piqueté* s'il est inégal et pointillé. L'indigo *eventé* est celui qui présente, dans son intérieur, des boursouflements, ce qui provient en général d'une dessication mal conduite. On appelle indigo *brûlé*, celui qui, serré dans la main, tombe en fragments noirâtres, mais ce n'est là qu'une imperfection qui ne doit faire préjuger en rien sur la qualité du produit. Enfin, selon sa porosité et son état hygrométrique, l'indigo absorbe plus ou moins facilement l'humidité de la langue. Les indigos légers et de bonne qualité, soumis à cet essai, doivent faire disparaître presqu'immédiatement la couche d'humidité déposée sur leur cassure fraîche, on les désigne alors sous le nom d'indigos *chauds*, tandis que les indigos froids, qui sont toujours durs et denses, la laissent persister pendant un temps plus ou moins long.

Principes immédiats de l'indigo. Indigotine. — D'après Schunck, les plantes du genre indigofera renferment un glucoside incolore, soluble dans l'eau, l'indican $C^{26}H^{31}AzO^{17}$, susceptible, sous diverses influences et spécialement par l'action des acides étendus, de se dédoubler en une matière sucrée, l'indiglucine, soluble dans l'eau, et en deux principes insolubles, l'indigotine qui est la véritable matière colorante de l'indigo et l'indirubine.

Cette décomposition peut être représentée d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^{26}H^{31}AzO^{17}}_{\text{indican}} + 4H^2O = \underbrace{C^{16}H^{10}Az^2O^2}_{\text{indigotine}} + \underbrace{6C^6H^{10}O^6}_{\text{indiglucine}}$$

L'indirubine paraît être identique au rouge d'indigo de Berzelius, elle possède des proprités analogues à celles de l'indigotine, elle teint les fibres végétales en une nuance violette, et il est probable que c'est elle qui communique aux bleus d'indigo cuvés, le ton violet qu'ils présentent.

Les indigos du commerce renferment en outre divers autres principes bruns et jaunes qui doivent aussi jouer un certain rôle en teinture, en modifiant la nuance bleue de l'indigotine, et enfin des proportions variables de substances minérales. Ces dernières n'ont, au point de vue de la teinture, qu'un rôle inerte, mais il n'en est pas de même des substances extractives qui accompagnent l'indigotine et, en général, on préfère, pour le montage des cuves, les indigos rouges, c'est-à-dire ceux dans lesquels domine la matière extractive rouge ou indirubine de Schunk.

Mais, dans tous les cas, le véritable principe colorant des indigos, et sur les propriétés duquel sont basées toutes les opérations de teinture, est l'indigotine.

L'indigotine pure et cristallisée se prépare par sublimation ; voici, d'après M. Auguste Gueroult (1), le meilleur procédé qui permet d'obtenir des aiguilles de plus d'un centimètre de long : on se sert d'un grand creuset en porcelaine, de 6 à 7 centimètres à son plus grand diamètre, sur à peu près autant de hauteur. Le couvercle renversé de ce creuset est placé au-dessus d'un bec de gaz, de façon à pouvoir être chauffé à environ 150° à 160°. D'autre part, on mêle de bon indigo avec son poids de plâtre à mouler et une petite quantité d'eau, on en fait ainsi une sorte de petit pain de 4 à 5 centimètres de diamètre et de 1 à 2 centimètres d'épaisseur ; on place ce gâteau sur le couvercle du creuset et on chauffe. L'indigotine se volatilise alors et se porte

(1) *Traité de la teinture* de Crace-Calvert, note p. 161.

à la surface du pain, qui se hérisse de magnifiques aiguilles.

Lorsqu'on n'a pas besoin d'indigotine cristallisée et d'une pureté absolue, on arrive beaucoup plus rapidement et plus facilement au résultat en recueillant, à la surface d'une cuve d'indigo, une certaine quantité de fleurée qu'on met égoutter sur un filtre, et qu'on soumet ensuite à des lavages successifs à l'acide chlorhydrique, l'eau, l'alcool et l'éther ; le produit, ainsi obtenu, est presque pur. On arrive encore au même résultat en montant une petite cuve à l'hydrosulfite de soude ; la réduction de l'indigo terminée, on filtre, puis on acidifie la liqueur avec de l'acide chlorhydrique. On obtient un précipité d'indigo blanc que l'on recueille sur un filtre où il ne tarde pas à bleuir et qu'on lave à l'eau, l'alcool et l'éther.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les acides et les alcalis étendus. Elle est un peu soluble dans le chloroforme, l'alcool amylique, le phénol, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine et le pétrole, mais ses meilleurs dissolvants sont la nitrobenzine et l'aniline bouillante qui, par le refroidissement, l'abandonnent à l'état cristallin.

Sa densité de vapeur, par rapport à l'air = 9,45.

L'acide sulfurique concentré donne, avec l'indigotine, des dérivés sulfoconjugués solubles dans l'eau.

En traitant l'indigo par l'acide sulfurique à 66° en grand excès, il se dissout lentement et se transforme en acide sulfopurpurique ou pourpre d'indigo. En étendant d'eau la liqueur, l'acide sulfopurpurique, par suite de son insolubilité dans un liquide acide, se précipite en flocons d'un beau rouge violet.

Si, dans l'opération précédente, on remplace l'acide sulfurique à 66° par de l'acide sulfurique fumant, on obtient l'acide sulfindigotique ou bleu de Saxe. Cet acide est d'un beau bleu, soluble dans l'eau.

Aujourd'hui, on se sert surtout, sous le nom de carmin

d'indigo, du sel de sodium de cet acide sulfindigotique, qu'on obtient en saturant la liqueur par du carbonate de sodium. Le sulfindigotate de sodium formé se précipite, par suite de son insolubilité dans une liqueur chargée de sulfate de soude, on le recueillie sur un filtre, pour le livrer au commerce sous forme de pâte. Le carmin d'indigo est surtout employé pour la teinture de la laine et de la soie et quelquefois pour l'azurage du coton.

Par l'action des agents réducteurs, l'indigotine subit une modification remarquable, elle se transforme en un corps blanc, l'indigotine blanche ou indigo blanc, soluble dans les liqueurs alcalines et qui, au contact de l'air, régénère l'indigo bleu. C'est cette propriété que la teinture a mise à profit pour fixer cette matière colorante sur les fibres textiles.

Ce sont les réducteurs alcalins qui effectuent le plus facilement cette transformation. Les plus employés sont l'hydrate ferreux, l'oxyde stanneux, le stannite de soude ou de potasse, l'hydrosulfite de soude ou de chaux, le sulfure d'arsenic, la glucore, certaines fermentations réductrices et alcalines.

Pour préparer l'indigo blanc, on peut suivre la méthode de Dumas, qui consiste à monter une petite cuve avec de la chaux éteinte, du sulfate ferreux et de l'indigo en poudre ; la réduction opérée, on filtre, puis, en saturant la liqueur filtrée par un excès d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité d'indigo blanc qu'on n'a plus qu'à recueillir sur un filtre, laver et sécher dans le vide, en ayant soin d'effectuer toutes ces opérations à l'abri de l'air dans une atmosphère d'acide carbonique. Mais on peut aujourd'hui arriver plus facilement au même résultat, en faisant usage de l'acide hydrosulfureux de M. Schutzemberger, avec lequel la réduction de l'indigo est plus facile et plus prompte.

Pour préparer l'acide hydrosulfureux ou plutôt l'hydrosulfite de chaux, on remplit un flacon de copeaux de zinc bien décapés et de bisulfite de sodium à 30° B. On bouche

le flacon et on laisse la réaction s'opérer pendant 35 à 40 minutes. On décante alors le liquide clair qui surnage et qui est un mélange de sulfite de sodium, de sulfite de zinc et d'hydrosulfite de sodium, on le précipite par un excès de lait de chaux, on filtre et on le met en contact, à l'abri de l'air, avec une quantité d'indigo en poudre ou mieux en pâte, représentant environ le 1/10 en poids du bisulfite employé. On chauffe quelques instants à 70 ou 75°, puis on filtre ; vu la présence d'un excès d'hydrosulfite dans la liqueur, on n'a pas à craindre, en opérant rapidement, l'oxydation de l'indigo blanc. On ajoute alors au liquide filtré un excès d'acide chlorhydrique, qui précipite l'indigo blanc qu'on recueille sur un filtre placé sous une cloche remplie d'acide carbonique, on le lave avec de l'eau bien privée d'air, puis on le dessèche dans le vide.

L'indigo blanc, ainsi préparé, se présente sous la forme d'un corps d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau et les acides étendus, mais soluble en jaune dans l'alcool, l'éther et les liqueurs alcalines.

Ses solutions, exposées à l'air ou traitées par les agents oxydants, bleuissent rapidement par suite de la régénération de l'indigotine bleue insoluble, qui se dépose.

La plupart des sels métalliques donnent, avec les solutions alcalines d'indigo blanc, des précipités blancs ou indigotates. D'après Berzelius, la chaux employée en excès forme, avec l'indigo blanc, un précipité insoluble, ce qui, dans le montage des cuves, peut donner naissance à des pertes d'indigo. Enfin, il faut encore observer, au même point de vue, c'est-à-dire comme cause de perte d'indigo, que les sels ferriques et cuivriques, qui se rencontrent quelquefois dans les couperoses vertes du commerce, peuvent agir sur l'indigo blanc comme oxydants et le faire passer à l'état d'indigo bleu insoluble.

Par l'action des agents oxydants, acide nitrique, acide chromique ou le chlore en présence de l'eau, l'indigotine se transforme en acide nitrosalicylique ou indigotique et

acide picrique ; en modérant la réaction, on obtient l'isatine $C^8H^5AzO^2$, qui, en fixant de l'hydrogène, donne le dioxindol $C^8H^7AzO^2$ et l'oxindol C^8H^7AzO ; enfin l'oxindol, distillé avec de la poudre de zinc, donne l'indol C^8H^7Az qui est le corps le plus simple du groupe indigotique et que MM. Bæyer et Emmerling ont, en 1869, obtenu synthétiquement en chauffant de l'acide nitrocinnamique avec un mélange de soude caustique et de limaille de fer. C'était là le premier pas qui devait conduire, dix ans plus tard, l'illustre chimiste de Munich à la synthèse totale de l'indigo.

Indigotine artificielle. — Nous empruntons aux rapports de M. Rosenstiehl (1) et de MM. Otto. N. Witt et E. Nœlting (2) les renseignements qui suivent sur la synthèse de l'indigo, qui résument tout à la fois l'histoire et l'état actuel de cette importante découverte.

La première substance du groupe indigotique qui ait été produite artificiellement est l'indol qu'en 1869, MM. Bæyer et Emmerling obtenaient en traitant l'acide orthonitrocinnamique par la potasse fondante en présence de la limaille de fer.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH.COOH\\AzO^2\end{matrix}\right. - O^2 - CO^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\|\\AzH\end{matrix}\right.$$

En 1877, MM. Bæyer et Caro constataient la production abondante de ce même corps par la décomposition pyrogénée d'un certain nombre d'alcaloïdes, tels que l'éthylamine, la méthylaniline et notamment la diméthylorthotoluidine.

L'indol devait ensuite subir les transformations suisantes :

C^8H^7Az	indol
C^8H^7AzO	oxindol
$C^8H^7AzO^2$	dioxindol
$C^8H^5AzO^2$	isatine
$(C^8H^5AzO)^2$	indigotine.

(1) *Bull. de la Société chimique*, t. XXXV, p. 146.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 307.

Or, en 1870, MM. Bæyer et Emmerling étaient parvenus à régénérer l'indigotine au moyen de l'isatine en traitant celle-ci par un mélange de trichlorure de phosphore, de phosphore et de chlorure d'acétyle et, en 1878, M. Bæyer, réalisant la synthèse de l'oxindol par réduction de l'acide orthonitrophénylacétique, puis la transformation de ce corps en isatine, venait fermer le cycle de ces différentes opérations.

La synthèse de l'indigotine était donc un fait accompli, mais la méthode que nous venons de mentionner, étant longue et compliquée et demandant la préparation industrielle de nombreux corps intermédiaires, fut bientôt abandonnée par M. Bæyer, qui tourna alors son attention vers les dérivés de l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$, dont beaucoup se transforment facilement, avec élimination de CO^2, en termes de la série C^8.

L'indigo étant un ortho-dérivé, la première idée était d'enlever CO^2 et H^2O à l'acide orthonitrocinnamique. En effet :

$$\underset{\text{acide nitrocinnamique}}{C^9H^7AzO^4} - CO^2 - H^2O = \underset{\text{indigo}}{C^8H^5AzO}$$

En abandonnant cet acide avec l'acide sulfurique concentré, il se forme en effet une matière colorante bleue, mais complètement différente de l'indigo. En revanche, l'indigotine s'obtient facilement en prenant pour point de départ deux dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, l'acide orthonitrophénylpropiolique et l'acide orthonitrophényloxyacrylique.

L'acide cinnamique, qu'on extrayait autrefois du styrax, est aujourd'hui produit artificiellement, dans la fabrique de Ludwigshafen, par la méthode de M. Caro, qui consiste à faire réagir le toluène bichloré sur l'acétate de sodium fondu.

$$C^6H^5-CHCl^2+CH^3-CO^2Na = C^6H^5-CH=CH-CO^2Na+2HCl.$$

L'opération se fait dans un creuset muni d'agitateurs et communiquant avec un condensateur à reflux. La réaction

s'accomplit en dix heures, à la température de 180 à 200°. On dissout la matière fondue dans de l'eau alcaline, on chasse les produits huileux par un courant de vapeur et la liqueur filtrée, saturée par un acide, abandonne l'acide cinnamique. Cet acide, traité par l'acide nitrique fumant, donne un mélange d'acide ortonitrocinnamique et paranitrocinnamique que l'on précipite par l'eau et que l'on sépare ensuite au moyen d'alcool, qui dissout principalement l'acide orthonitrocinnamique, tandis que l'acide paranitrocinnamique reste insoluble. D'après MM. Beilstein et Kurbatow, on peut débarrasser complétement l'acide orthonitrocinnamique de son isomère en faisant passer dans la solution alcoolique de l'acide impur, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Il se sépare l'éther éthylique de l'acide paranitrocinnamique sous forme de belles aiguilles, tandis que l'éther éthylique de l'acide orthonitrocinnamique reste dissous dans les eaux-mères. Ces dernières sont évaporées à siccité, épuisées par l'éther et la solution éthérée est évaporée; le résidu est saponifié par la quantité théorique de soude, et enfin l'acide orthonitrocinnamique est recristallisé dans l'alcool. Il fond à 240° et son éther éthylique à 44°. D'après M. Bæyer, le rendement en ce dernier acide peut s'élever jusqu'à 60 pour 100 du poids de l'acide cinnamique employé.

L'acide orthonitrocinnamique est alors traité par le brome qui le transforme en acide orthonitrodibromocinnamique.

$$C^6H^4(AzO^2)-CH=CH-CO^2H+2Br=$$
$$C^6H^4(AzO^2)-CHBr-CHBr-CO^2H$$

qui cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 180°. Il est soluble dans l'eau bouillante, mais une ébullition prolongée avec l'eau le décompose. Il se dissout dans les alcalis caustiques sans décomposition, mais, à la longue, la solution jaunit par suite de formation d'acide nitrophénylpropiolique d'abord, puis d'isatine. Si l'on chauffe sa solution alcaline avec de la poudre de zinc, on obtient de l'indol. Sa solution dans le carbonate de sodium, chauffée avec

addition d'un réducteur faible, tel que la glucose, laisse déposer de l'indigotine cristallisée, par suite de la transformation de l'acide nitrophénylpropiolique qui a pris naissance.

Pour obtenir ce dernier acide, il suffit d'abandonner pendant quelque temps la solution de l'acide bromé dans de la soude en excès.

$$C^6H^4(AzO^2)—CHBr—CHBr—CO^2H+2NaOH=$$
$$C^6H^4(AzO^2)—C\equiv C—CO^2H+2NaBr+2H^2O$$

On ajoute ensuite un acide et on dessèche le précipité à la température ordinaire. On peut alors le purifier par une cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide orthonitrophénylpropiolique, ainsi préparé, forme des aiguilles incolores qui se décomposent vers 155°. Ses sels alcalins sont solubles et cristallisent mal.

Lorsqu'on chauffe une solution de l'acide orthonitrophénylpropiolique avec un alcali, tel que la soude ou le carbonate de sodium très étendu, jusqu'à l'ébullition, et qu'on y ajoute un peu de glucose, il se manifeste d'abord une coloration bleue, puis une séparation de petites aiguilles bleues, à reflet cuivré, d'indigotine pure.

Le rendement est de 40 pour cent du poids de l'acide nitrophénylpropiolique, tandis que la théorie en exige, 68 pour cent, la perte est due surtout à la formation d'isatine.

$$2[C^6H^4(AzO^2)—C\equiv C—CO^2H]+2H^2+4NaOH=$$
$$C^{16}H^{10}Az^2O^2+CO^3Na^2+3H^2O$$

L'indigotine synthétique est encore aujourd'hui d'un prix beaucoup trop élevé pour être employée en teinture et entrer en concurrence avec l'indigo naturel. Son introduction dans les ateliers peut même être encore assez éloignée, car, comme le fait remarquer très judicieusement M. Rosenstiehl, l'indigotine artificielle ne trouve pas au moment de son apparition les mêmes conditions favorables auxquelles l'industrie de l'alizarine doit son étonnant développement.

Au moment où cette dernière matière colorante a été introduite dans le commerce, la garance, nécessaire pour en produire un kilogramme, représentait une valeur de 150 à 200 francs (la garance ne contenant que 1 ou 2 0/0 de matière colorante). L'indigo naturel est au contraire une substance fort riche en principe utile. Les qualités, couramment employées, contiennent 50 à 70 0/0 d'indigotine et valent 20 à 28 francs le kilogramme ; ce prix laisse donc peu de latitude aux fabricants, et le nouveau produit, tel qu'il se présente, ne leur permet pas de soutenir la concurrence.

Mais, si l'indigotine artificielle est trop coûteuse pour être employée en teinture, il n'en est pas de même de son emploi dans l'impression des tissus, grâce à la possibilité d'en déterminer la formation directe sur la fibre au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique, en présence d'un alcali et d'un corps désoxydant. M. Bæyer, dans ses brevets, avait conseillé l'emploi d'un mélange de glucose et d'un carbonate alcalin, mais, jusqu'à présent, les corps qui semblent les plus avantageux sont le xanthate de soude comme réducteur et le borax comme alcalin. Il suffit, après l'impression, d'exposer le tissu à l'air pour développer le bleu, par suite de la formation de l'indigotine qui se trouve ainsi fixée d'une façon définitive sur la fibre.

Essai des indigos. — Quoiqu'il soit assez difficile d'apprécier la valeur réelle d'un indigo par un simple examen physique, on ne devra cependant pas négliger cette méthode d'essai qui, en dehors de la proportion réelle d'indigotine que renferme l'indigo, permet, dans bien des cas, et surtout entre les mains de personnes expérimentées, de juger si le produit est propre ou non à l'usage spécial auquel on le destine. Il faudra donc y rechercher tous les caractères que nous avons énumérés précédemment (caractères généraux de l'indigo), et on devra donner la préférence aux indigos chauds, légers, poreux, à pâte unie, lisse et bien exempte de matières étrangères ; enfin, pour le montage des

cuves, on devra surtout rechercher les indigos violet-rouge qui, en teinture, donnent des nuances beaucoup plus belles et plus riches que les indigos de couleur bleu pur. Ces différents caractères sont, la plupart du temps, les seuls dont le commerce et l'industrie fassent usage ; mais s'ils offrent, sous certains rapports, des données précieuses, ils peuvent aussi donner lieu à des erreurs très grandes relativement à la richesse du produit en matière colorante ; aussi est-il utile et presqu'indispensable de compléter ces divers renseignements par un dosage exact de l'indigotine, de l'eau et des matières minérales. Ces divers essais doivent être effectués sur une certaine quantité de l'indigo bien pulvérisé et passé au tamis de soie et représentant, aussi exactement que possible, la moyenne de tout le lot à analyser.

Dosage de l'eau. — On pèse 5 grammes d'indigo dans une capsule de platine tarée, qu'on fait sécher à l'étuve à 100°, jusqu'à ce que deux pesées successives donnent le même résultat. La perte de poids indique la proportion d'eau cherchée, qui varie en général de 3 à 6 0/0.

Dosage des matières minérales. — Les 5 grammes d'indigo de l'opération précédente sont calcinés jusqu'à ce que les cendres soient blanches. L'augmentation de poids de la capsule donne la proportion de substances minérales qui peut varier de 5 à 25 pour cent.

Dosage de l'indigotine. — Il existe un nombre considérable de procédés pour le dosage de l'indigotine, mais la plupart ne donnent que des résultats erronés ou encore présentent de telles difficultés d'exécution et exigent un temps tellement long que leur emploi est impraticable en industrie.

Jusque dans ces dernières années, la méthode la plus employée était celle de M. Schlumberger, modifiée par Penny, qui consistait à décolorer, à l'aide d'une solution titrée de bichromate de potassium, une quantité connue d'une solution sulfurique chaude d'indigo, additionnée d'a-

cide chlorhydrique, mais la limite de décoloration était encore difficile à saisir.

Procédé de M. A. Muller (1). — Ce procédé, facile d'exécution et d'une grande exactitude, est basé sur la décoloration de l'indigotine par l'hydrosulfite de sodium.

Préparation de l'hydrosulfite. — Dans un flacon à large ouverture de 150 c. c. environ de capacité, on met des copeaux ou des lames de zinc contournées ; le flacon étant plein, on y verse une solution concentrée de bisulfite de sodium, on bouche et on abandonne le tout au repos dans un vase rempli d'eau froide. Après trois quarts d'heure ou

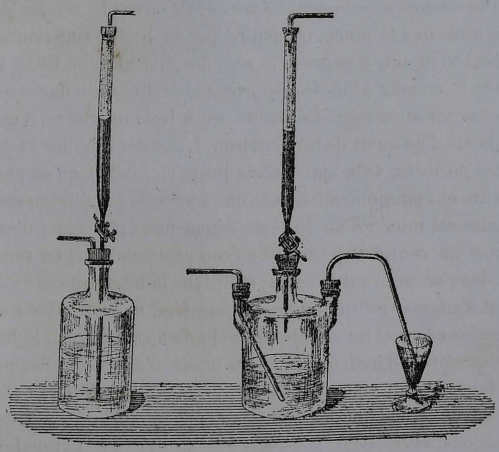


Fig. 15. — Appareil pour le dosage de l'indigo.

une heure, la réaction est terminée, le contenu du flacon est versé dans une fiole, agité avec 50 ou 60 grammes de chaux fraîchement éteinte, puis additionné de cinq ou six litres d'eau, on filtre et la solution d'hydrosulfite de sodium, ainsi obtenue, est prête à être employée. Mais, vu la facilité

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1873.

avec laquelle elle absorbe l'oxygène, on est obligé de la conserver, de la manier et même d'effectuer les titrages dans une atmosphère de gaz inerte, acide carbonique, hydrogène, ou plus commodément de gaz d'éclairage. A cet effet, le flacon qui renferme l'hydrosulfite est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous ; dans l'un, s'engage un tube coudé que l'on peut mettre en relation avec une source de gaz d'éclairage ; dans l'autre, passe un tube droit plongeant jusqu'au fond du flacon et muni, à sa partie supérieure, d'un petit tube de caoutchouc, fermé par une pince, sur lequel on peut adapter une burette de Morh.

Pour remplir la burette, après avoir ouvert le robinet du gaz ainsi que la pince, on aspire par sa partie supérieure ; quand le liquide a dépassé le zéro des divisions, on ferme la pince et on peut alors transporter la burette sur le flacon qui doit servir au titrage. Ce flacon est à trois tubulures, d'une capacité d'un quart de litre environ. L'une des tubulures latérales porte un tube qui plonge jusqu'au fond et qu'on peut mettre en communication avec une source de gaz d'éclairage ; l'autre est munie d'un tube de dégagement plongeant d'environ un centimètre dans de l'eau contenue dans un verre ou dans un petit tube fermé ; enfin, sur la tubulure centrale, peut s'adapter un tube de petit diamètre, un peu effilé à sa base, sur lequel on adapte, à l'aide d'un caoutchouc, la burette remplie d'hydrosulfite. On laisse d'abord écouler par ce tube quelques gouttes de liquide de façon à le remplir, en même temps qu'on a soin d'amener le niveau au zéro des divisions, et on peut alors replacer le tout sur la tubulure du flacon.

Titrage de l'hydrosulfite. — M. Müller fait usage pour ce titrage d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre qui, sous l'influence de l'hydrosulfite, se décolore, en donnant naissance à de l'oxydule de cuivre qui reste dissous dans l'ammoniaque. Il a constaté en outre que pour décolorer une molécule de sulfate cuivrique, il faut exactement le même volume d'hydrosulfite que pour décolorer une molécule

d'indigotine pure, comme l'indiquent les équations suivantes :

$$2(SO^4Cu) + H^2 + H^2O = Cu^2O + 2(SO^4H^2)$$
$$2(C^8H^5AzO) + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

En ayant égard au poids moléculaire de chacun de ces corps, on trouve ainsi que 1 gramme d'indigotine pure est décolorée par le même volume d'hydrosulfite que 1 gr. 904 de sulfate de cuivre pur et cristallisé. Pour préparer la liqueur normale, on prend donc 1 gr. 904 de sulfate de cuivre pur que l'on dissout dans l'eau, on y ajoute un excès d'ammoniaque, puis on complète le volume d'un litre. On prend 50cc de cette solution qu'on met dans le flacon à trois tubulures, on y fait passer rapidement du gaz pendant environ trente secondes, de façon à bien chasser l'air, puis, tout en continuant plus lentement le courant de gaz, afin d'agiter le liquide, on y fait tomber la liqueur d'hydrosulfite jusqu'à décoloration. On n'a plus alors qu'à lire sur la burette le nombre de centimètres cubes employés.

Dosage de l'indigotine. — On pèse exactement 1 gramme de l'indigo à essayer, desséché à 100° et réduit en poudre fine, on le mélange, dans une petite capsule de porcelaine, avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant, puis on abandonne le tout, pendant vingt-quatre heures, à la température ordinaire, sous une cloche.

Le produit est ensuite étendu d'eau et filtré pour éliminer les matières insolubles qui nagent dans la liqueur, puis, le filtre lavé, on ajoute de l'eau de manière à former le volume d'un litre.

On prend 50cc de cette solution que l'on porte à l'ébullition dans un petit matras pour chasser l'air dissous et on les introduit dans le flacon à trois tubulures, en ayant soin de rincer le matras, à deux ou trois reprises, avec un peu d'eau distillée et préalablement bouillie. On fait d'abord passer le gaz un peu vite, comme précédemment, pendant trente secondes, puis, ralentissant le courant, on y fait arriver l'hy-

drosulfite, jusqu'à ce que la teinte de la liqueur soit passée du jaune verdâtre au jaune plus ou moins clair, suivant la pureté de l'indigo employé. Le point exact de la décoloration est très net. Dans les indigos de qualité inférieure, il est bon d'étendre la liqueur de son volume d'eau, afin de rendre la teinte finale plus sensible.

Soit qu'il ait fallu $14^{cc},3$ d'hydrosulfite pour décolorer les les 50^{cc} de la solution indigotique ; sachant, d'un autre côté, qu'il en faut $20^{cc},6$ pour décolorer le même volume de la solution de sulfate de cuivre, on aura

$$\frac{100}{20,6} = \frac{x}{14,3}$$

d'où x, c'est-à-dire la proportion pour cent d'indigotine cherchée $= \frac{100 \times 14,3}{20,6} = 69,4$.

Tel est le procédé recommandé par M. Müller ; quoiqu'un peu long à décrire, il est d'une grande simplicité dès que l'on a à sa disposition tout l'outillage nécessaire et, de tous ceux qui, jusqu'à présent, ont été proposés, c'est, sans aucun doute, le plus exact.

Cependant nous ferons remarquer que l'emploi d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre présente moins de sécurité qu'une solution sulfurique d'indigotine pure ; la décoloration de la liqueur cuivrique est en effet moins nette que celle de la liqueur d'indigo et plus difficile à saisir ; il est du reste facile de la remplacer par cette dernière, il suffit pour cela de faire usage d'une solution d'indigotine pure à 1 gramme par litre. Cette solution, qui se conserve très bien, peut ensuite servir à rétablir chaque fois le titre de la liqueur d'hydrosulfite qui, vu sa grande altérabilité, se modifie rapidement d'une façon très sensible.

Essai au colorimètre. — M. Tantin (1) prescrit, pour l'essai des indigos au colorimètre de M. J. Salleron, la marche suivante. On pèse $0^{gr.},300$ de l'indigo à essayer que l'on fait

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 1145.

dissoudre, à 60 ou 70°, dans 5cc d'acide sulfurique pur (l'acide de Nordhausen donnant des teintes pourpres difficiles à apprécier et à comparer). D'un autre côté, on fait la même opération avec 0gr.,300 d'indigotine pure ou d'un indigo pris comme type. Après quatre heures, les solutions étant effectuées, on y ajoute de l'eau de façon à former le volume de 3 litres et on prend 10cc de chaque solution que l'on met dans les tubes du colorimètre.

La solution d'indigo étant la moins colorée, on laisse alors tomber, à l'aide de la burette, quelques gouttes d'eau dans la solution d'indigotine pure. A l'aide du tube en caoutchouc, on insuffle un peu d'air pour bien mélanger le liquide et l'on observe, puis on renouvelle les additions d'eau jusqu'à ce qu'on soit arrivé à avoir des teintes identiques dans les deux tubes. Il n'y a plus alors qu'à lire sur la burette le nombre de centimètres cubes d'eau employés. Soit qu'il en ait fallu 2cc. Le pouvoir de l'indigo type sera à celui de l'indigo à essayer comme $10+2$ ou 12 est à 10, c'est-à-dire que l'indigo essayé a une valeur des $\frac{10}{12}$ ou $\frac{5}{6}$ de celle de l'indigo type ou que sa teneur est de 83,3 0/0 si l'on a pris, comme terme de comparaison, de l'indigotine pure.

Cuves d'indigo. — Tous les procédés employés pour la fixation de l'indigo sur les fibres textiles, par voie de teinture, sont basés sur la réduction de cette matière colorante en indigo blanc, soluble dans les liqueurs alcalines. Le coton, plongé dans une semblable solution, puis exposé à l'air, se trouve teint en bleu par suite de la réoxydation de l'indigo blanc qui avait pénétré la fibre et qui, en passant à l'état d'indigo bleu insoluble, s'y trouve fixé d'une façon définitive.

Les composés employés en industrie pour la réduction de l'indigo sont au nombre de trois : le sulfate ferreux ou couperose verte, le zinc en poudre et l'acide hydrosulfureux. L'opération s'effectue dans des bassins assez profonds, gé-

néralement revêtus d'une couche de ciment et auxquels on donne le nom de cuves ou, plus simplement, dans des tonneaux en bois.

Cuve à la couperose. — L'emploi de la couperose ou sulfate ferreux est le mode le plus ancien et encore le plus généralement suivi pour la réduction de l'indigo. Le montage de la cuve s'effectue en introduisant, dans une quantité d'eau suffisante, un mélange de sulfate ferreux, de chaux récemment éteinte et d'indigo broyé. Sous l'influence de la chaux, le sulfate ferreux est décomposé, il se forme de l'hydrate ferreux, corps très oxydable, qui, en présence de l'indigo, décompose l'eau, se transforme en hydrate ferrique insoluble, tandis que l'hydrogène de l'eau décomposée se porte sur l'indigo pour le transformer en indigo blanc, qui reste en solution dans la liqueur, rendue alcaline par l'excès de chaux employée.

Les formules suivantes rendent compte de cette réaction :

$$SO^4Fe + Ca(OH)^2 = SO^4Ca + Fe(OH)^2$$
$$2[Fe(OH)^2] + 2H^2O = Fe^2(OH)^6 + H^2$$
$$\underbrace{2(C^8H^5AzO)}_{\text{indigo bleu}} + H^2 = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{indigo blanc}}$$

L'emploi de lessive de soude, en place d'hydrate de chaux, semblerait, au premier abord, devoir présenter un certain avantage pour le montage des cuves, par suite de la suppression du sulfate de calcium qui produit un pied considérable. Mais il paraît avoir été constaté que les cuves à la soude ne donnent pas d'aussi bons résultats que les cuves à la chaux, sans doute par suite de la formation, à la surface de ces dernières, d'une mince pellicule de carbonate de chaux qui préserve le liquide de l'action de l'air. En outre, la combinaison d'indigo blanc avec la chaux cédant plus facilement sa matière colorante à la fibre que ne le fait la combinaison correspondante avec la soude, l'épuisement du bain s'effectue d'une façon plus régulière. Enfin un dernier obstacle qui s'oppose à l'emploi de la soude pour le montage

des cuves est l'action corrosive qu'exerce cet alcali sur les mains des ouvriers.

Les proportions les plus généralement employées pour le montage des cuves à la couperose sont :

Eau	725 litres
Indigo	4 kilog.
Sulfate de fer	7,5 »
Chaux vive (éteinte)	5 »

Ou encore :

Eau	725 litres
Indigo	3kilog.,6
Sulfate de fer	7 » 25
Chaux éteinte	10 » 87

La manière de mélanger ces divers ingrédients varie d'un atelier à l'autre.

Dans les uns, on introduit dans la cuve remplie d'eau, d'abord l'indigo et la chaux, puis, en palliant, on y ajoute la quantité nécessaire de sulfate de fer. Dans d'autres, c'est la chaux qu'on introduit la première, on agite avec le rable, puis on ajoute le mélange de sulfate de fer et d'indigo. Enfin une autre méthode, employée dans divers établissements, consiste à faire dissoudre d'abord la couperose dans l'eau de la cuve ; après sa solution, on y introduit la chaux vive nouvellement délitée, on pallie un quart d'heure, on ajoute l'indigo broyé, on pallie encore un quart d'heure et laisse poser. Mais la méthode la plus rationnelle serait de délayer d'abord l'indigo dans le lait de chaux récemment préparé et encore chaud, puis d'y ajouter, en remuant, la solution également chaude du sulfate ferreux.

En opérant ainsi, l'hydrate ferreux, à mesure qu'il se forme, se trouve en présence d'un excès d'indigo qui passe à l'état d'indigo blanc que l'excès de chaux de la liqueur dissout au fur et à mesure de sa formation. La réduction est, en outre, facilitée par l'emploi de liqueurs chaudes. Enfin, en opérant sur des liqueurs un peu concentrées, qu'on

étend d'eau ensuite pour arriver au volume de la cuve, on arrive aussi beaucoup plus rapidement à une réduction complète de la matière colorante.

Dans tous les cas, après l'introduction des différents ingrédients dans la cuve, il faut pallier celle-ci au moins toutes les deux heures le premier jour, un peu moins le second jour et on n'a plus alors qu'à la laisser poser le troisième jour pour s'en servir le lendemain.

La couperose employée pour le montage des cuves d'indigo, doit être aussi pure que possible, exempte de couperose peroxydée qui ne fait qu'augmenter inutilement le pied de la cuve, et surtout de couperose cuivreuse qui agit sur l'indigo blanc comme oxydant. La première se reconnaît à son aspect rouillé, la seconde à son aspect bleuâtre. On peut du reste débarasser facilement une couperose des petites quantités de fer peroxydé ou d'oxyde cuivrique qu'elle renferme, en faisant bouillir quelques instants sa solution avec des rognures de fer. Le sulfate ferrique se trouve en partie réduit ou se dépose, en même temps que tout le cuivre se précipite. Il suffit alors de décanter la liqueur, pour avoir une solution de sulfate ferreux dans un état de pureté convenable.

Quant à l'indigo, afin de faciliter sa dissolution, il doit être réduit en poudre aussi fine que possible.

Comme, lorsqu'il est pulvérisé par voie sèche, il a toujours une grande tendance à s'agglomérer, on effectue toujours sa pulvérisation en présence d'une certaine quantité d'eau.

Il existe plusieurs systèmes d'appareils pour réaliser ce broyage :

Tantôt c'est un auget circulaire dans lequel, sous l'action rotative assez lente qui lui est imprimée, se meuvent trois boulets en fonte. Ces boulets tournant sur eux-mêmes broient l'indigo, introduit par un regard sur le côté, et retombent constamment dans la partie inférieure. Après le broyage, on vide l'appareil par un orifice placé à l'un des points du sommet de l'auget.

Tantôt c'est une capsule inclinée en fonte ou en cuivre, dans laquelle se meuvent trois boulets métalliques, qui produisent le même effet que ceux de l'appareil ci-dessus. La capsule est à bascule et se renverse pour rendre la matière broyée.

Mais l'appareil le plus employé est encore celui dans lequel on fait usage de meules en pierre et qui porte le nom de moulin ou pierre à broyer. Il se compose d'une meule gisante, munie, sur son pourtour, d'un rebord en tôle et au-dessus de laquelle, à l'aide d'un mécanisme convenable, tourne une autre meule que l'on peut écarter ou rapprocher à volonté. L'indigo, après avoir été abandonné quelque temps dans un baquet avec de la lessive de soude, pour le ramollir, est d'abord envoyé sous deux meules verticales tournant dans une auge circulaire en fonte ; il se trouve ainsi réduit en une poudre grossière et, par un orifice latéral, est entraîné, avec l'eau qu'on a eu soin de lui ajouter dans la proportion de 50 à 80 0/0, entre les deux meules du moulin, par un orifice pratiqué au centre de la meule tournante. Il subit alors un broyage plus parfait et de là va se rendre dans un deuxième et même quelquefois un troisième moulin, dont les meules ont des éveillures de plus en plus fines et sont de plus en plus rapprochées l'une de l'autre. On obtient ainsi de l'indigo, en pâte impalpable, que l'on conserve dans des baquets pour le montage des cuves.

Une cuve d'indigo, lorsqu'elle est neuve et en bon état, doit présenter une fleurée abondante, à reflets irisés. Sa surface doit être recouverte de plaques de teinte cuivrée, ne cédant que difficilement au souffle. Le bain doit être clair, de couleur de bière et, en palliant, on doit y voir de nombreuses veines bleues, en même temps que la surface doit se recouvrir assez vite de plaques cuivrées et d'écume.

Une échevette de coton, plongée dans la cuve, doit en sortir verte et ne bleuir qu'assez lentement à l'air. Si la cuve présente un aspect noirâtre, c'est que le bain n'est pas

assez alcalin, il faut alors y ajouter de la chaux, pallier un quart d'heure et, après quelques heures, elle doit avoir repris son aspect habituel. Si le bain est verdâtre, c'est que la réduction se fait mal, il faut alors y ajouter de la couperose.

D'après M. Crace-Calvert, une des plus grandes causes de perte d'indigo dans les cuves, serait due à une combinaison insoluble d'indigotine et d'oxyde ferreux qui, sous l'aspect d'un précipité floconneux vert, très volumineux, constitue la majeure partie du pied des cuves. Dans son *Traité de la teinture* (1), il indique le procédé suivant pour régénérer cet indigo perdu pour la teinture : on siphonne le liquide clair restant dans les cuves épuisées, on fait passer dans un bac, au moyen d'une pompe, la bouillie pâteuse verte et on laisse au fond de la cuve la chaux et les impuretés qui l'accompagnent. A la bouillie, contenue dans le bac, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre le carbonate de chaux et la chaux qui peuvent s'y trouver, puis environ 10 0/0 d'acide chlorhydrique concentré, afin de décomposer l'indigotate de chaux ; on laisse reposer le tout pendant douze heures. On siphonne alors le liquide clair et on ajoute de l'acide chlorhydrique au résidu jusqu'à ce que le mélange soit fortement acide. On détruit ainsi le composé ferreux, il se produit du chlorure de fer et l'indigo blanc, mis en liberté, se convertit rapidement en indigotine que l'on recueille et qu'on lave. On régénère ainsi 10 à 15 0/0 de l'indigo employé au montage de la cuve et cette méthode permet de rendre utilisable à 2 ou 3 0/0 près, la totalité de l'indigo mis en œuvre.

Cuve au zinc. — Dans le but d'éviter le pied considérable qui se trouve toujours dans les cuves à la couperose, M. Stahlschmidt proposa en 1866 l'emploi du zinc en poudre, en présence d'ammoniaque, pour réduire l'indigo ; l'année suivante, M. Cohen, de Rouen, prit un brevet, dans lequel

(1) *Traité de la teinture* par Crace-Calvert. Lacroix. Paris.

il indique également d'effectuer la réduction de l'indigo par l'emploi de la poudre de zinc, qui possède la propriété de décomposer l'eau à la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène ; celui-ci, se fixant sur l'indigo bleu, le transforme en indigo blanc qui se dissout dans l'eau qu'on a eu soin de rendre alcaline par de la chaux.

Dans une cuve de capacité ordinaire, on délaye, dans l'eau qu'on y a introduite, 6 kilog. de chaux éteinte et tamisée, puis 1 kilog. d'indigo pulvérisé et on y ajoute, en brassant bien, 250 grammes de poudre de zinc. On laisse poser et, après douze heures, la cuve est prête à servir.

Ces cuves ont eu peu de succès et sont aujourd'hui peu employées. Elles présentent en effet l'inconvénient d'être souvent troubles et recouvertes, à leur surface, d'une mousse abondante, due à un dégagement continu de gaz hydrogène, par suite de la décomposition de l'eau par la poudre de zinc employée en excès.

Cuve à l'acide hydrosulfureux. — Cette nouvelle cuve est basée sur les propriétés éminemment réductrices de l'acide hydrosulfureux $SO^2 \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ obtenu par M. Schutzenberger (1) en faisant réagir du zinc sur une solution concentrée de bisulfite de sodium.

Schœnbein avait déjà observé que le produit, résultant de cette action, était capable de décolorer l'indigo et avait attribué cette propriété à la présence de l'ozone, mais M. Schutzenberger a démontré que ce fait était dû à la présence d'un nouvel acide du soufre, doué de propriétés éminemment réductrices, et dont les sels, relativement plus stables, ont pu être soumis à une étude approfondie.

Lorsqu'on met en contact de la tournure de zinc avec une solution de bisulfite de sodium, il se forme de l'hydrosulfite acide de sodium $SO^2 \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}$ qui est presq'aussi altérable que

(1) *Bull. de la Soc. chimique*, t. XII, p. 121, XIX, p. 152, XX, p. 145 et *Annales de physique et chimie* (4) juillet 1870.

l'acide lui-même, mais en saturant la solution par un léger excès de chaux, on obtient de l'hydrosulfite neutre $SO^2 \left\langle \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \right.$ qui, tout en possédant les mêmes propriétés que l'acide, est cependant moins altérable à l'air, et c'est ce sel qui se prête le mieux aux applications industrielles qui nous occupent ici.

En se basant sur ces faits, MM. Schutzenberger et de Lalande prirent, en 1871, un brevet pour le montage des cuves par la réduction de l'indigo au moyen de ce sel, et voici, d'après M. Gros-Renaud (1), qui s'est beaucoup occupé de l'application industrielle de cette nouvelle méthode, le meilleur procédé pour la fabrication de l'hydrosulfite. On prend un vase quelconque pouvant être fermé hermétiquement ; sa grandeur est en rapport avec la quantité d'hydrosulfite que l'on veut préparer pour les besoins immédiats. Ce vase étant rempli avec des lamelles de zinc, contournées sur elles-mêmes, on verse par dessus du bisulfite de sodium à 32° B, sentant fortement l'acide sulfureux, avec la précaution de le remplir complétement. On laisse ensuite réagir les deux corps (zinc et bisulfite) pendant une heure au moins, en ayant soin, si les vases le permettent, de tourner ceux-ci deux ou trois fois dans l'intervalle. Après ce laps de temps, l'hydrosulfite acide est obtenu et présente son maximum de concentration ; il marque 35° B. Ainsi préparé, il est indispensable de l'employer de suite, soit pour réduire l'indigo bleu, soit pour fabriquer l'hydrosulfite saturé.

Dans la préparation de l'hydrosulfite de sodium acide, on pourrait remplacer le zinc en lames par le même métal en grenailles ou en poudre, mais le premier de ces produits offre une grande difficulté pour le décapage et le second une irrégularité telle dans sa composition chimique qu'on a dû renoncer à son emploi, et, en outre, son état de division

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1874, p. 17.

échauffe tellement la masse qu'il y a lieu de craindre la décomposition de l'acide hydrosulfureux.

Dès qu'une opération est terminée, on lave le zinc, afin d'enlever les sels dont il est imprégné, et on remplit le flacon d'eau pour éviter son oxydation.

Pour préparer une nouvelle quantité d'hydrosulfite, il suffit alors de vider le flacon, de décaper le zinc au moyen d'eau acidulée d'acide chlorhydrique et de le laver à l'eau ; en outre, le zinc diminuant de volume, on doit en ajouter une nouvelle quantité, de manière à maintenir les vases toujours pleins ; il ne faut pas perdre de vue qu'il se dissout en effet, de 30 à 45 grammes de zinc par kilog. de bisulfite employé, sans compter celui enlevé pendant le décapage.

L'hydrosulfite acide, préparé par la méthode que nous venons d'indiquer, ne peut se conserver, aussi est-il toujours préférable de le transformer en hydrosulfite saturé ; il suffit pour cela de le traiter par une quantité suffisante de lait de chaux qui détermine la précipitation de l'oxyde de zinc et du sulfite de calcium. A cet effet, on pèse dans des vases pouvant être bouchés :

350 grammes de lait de chaux à 200 grammes de chaux vive par litre,

et 1 kilog. d'hydrosulfite acide.

Le mélange étant fait, on agite fortement. Si la température s'élevait trop, il serait bon de refroidir les vases dans lesquels on opère la décomposition. Quand on est prêt à utiliser cet hydrosulfite saturé, on prend toute la masse qui se trouve dans les vases où s'est effectuée la décomposition, on la verse sur une toile ou dans des sacs, suivant la quantité sur laquelle on opère, et on la soumet à l'action d'une forte presse ; le liquide qui s'en écoule représente, à peu de chose près, le poids de l'hydrosulfite acide employé et marque 23° B, quand on a opéré sur du bisulfite à 32° et de l'hydrosulfite acide à 35° B.

S'il restait des quantités notables d'hydrosulfite saturé filtré, il suffirait, pour le conserver quelque temps, d'y

ajouter un peu de lait de chaux pour maintenir la liqueur alcaline.

L'hydrosulfite de sodium préparé par les procédés décrits plus haut, mis en présence d'indigo bleu broyé et d'une quantité suffisante d'un alcali (soude, potasse ou chaux), réduit l'indigo instantanément ou en très peu de temps, surtout à une température de 50 à 60°. Si la quantité d'alcali employée est, non seulement suffisante pour saturer le bisulfite de sodium qui tend à se former par l'oxydation de l'hydrosulfite, mais encore pour dissoudre l'indigo blanc, on obtient une cuve ou dissolution d'indigo, de couleur jaune-clair, qui peut être plus ou moins concentrée, suivant la force de l'hydrosulfite et la quantité d'indigo mise en œuvre pour une même proportion d'eau. Si, au contraire, on n'a fait intervenir que la dose d'alcali nécessaire pour la saturation du bisulfite, l'indigo réduit reste au fond du vase sous forme d'une poudre blanche, dense, facile à séparer par décantation, soluble dans les lessives alcalines. La réaction est exprimée par l'équation :

$$\underbrace{SO^2NaH}_{\text{hydrosulfite de soude}} + NaHO + \underbrace{2C^8H^5AzO}_{\text{indigo bleu}} = \underbrace{SO(NaO)^2}_{\text{sulfite neutre}} + \underbrace{2(C^8H^6AzO)}_{\text{indigo blanc}}$$

Dans la pratique, pour 1 kilogramme d'indigo, on emploie 1,000 à 1,300 grammes de lait de chaux (à 200 grammes de chaux par litre) et la quantité d'hydrosulfite saturé à la chaux correspondant à 8 ou 10 kilogrammes de bisulfite concentré. En chauffant le mélange dans une cuve, à l'aide d'un serpentin de vapeur, vers 70 à 75°, la réduction s'effectue très rapidement et d'une façon complète. On obtient ainsi une cuve très concentrée renfermant 1 kilogramme d'indigo réduit par 10 ou 15 litres de liquide. Cette cuve est claire, de teinte jaune et ne contient, comme parties insolubles, que les matières terreuses que renferme l'indigo.

Pour teindre, il suffit de verser dans la cuve de teinture remplie d'eau, la proportion voulue d'indigo réduit. La cuve étant claire dans toute sa hauteur, on peut y teindre de

suite, sans perte de temps. L'excès d'hydrosulfite réduit constamment la fleurée qui se forme à la surface du bain, et celui-ci peut s'alimenter, pendant le travail, par des additions successives de la solution concentrée d'indigo. Grâce à cette facilité de maintenir la cuve à un degré de concentration aussi élevé qu'on le désire, on peut arriver à toutes les nuances voulues avec un nombre moindre de trempes, et, par suite, avec un nombre de cuves également moins considérable que par les autres procédés.

Malgré les avantages considérables des cuves à l'hydrosulfite, rapidité plus grande dans le travail, matériel de cuves moins considérable, emploi de cuves toujours claires et suppression de toute perte possible d'indigo, il n'existe qu'un nombre très limité d'ateliers de teinture qui les aient adoptées. Seules, les cuves à la couperose sont encore généralement employées. Il n'y a que les indienneurs qui aient compris l'avantage de ces nouvelles cuves et qui se soient servis de la méthode de MM. Schutzenberger et Lalande pour la réduction de l'indigo.

D'après M. Gros-Renaud (1), voici un procédé aussi pratique qu'expéditif pour déterminer la valeur de la soude et du bisulfite de sodium destinés à la fabrication de l'hydrosulfite.

Dans un flacon à ouverture étroite et pouvant être fermé hermétiquement, on met : 20 grammes d'indigo bleu en poudre très fine ou bien un volume d'indigo broyé à l'eau, représentant 20 grammes d'indigo sec ; puis on y verse 200 grammes d'eau tiède et 100 grammes de soude à 36° B ; le tout étant bien mélangé, on remet le flacon sur les plateaux de la balance, puis on verse, dans ce mélange, 100 grammes de l'hydrosulfite acide provenant du bisulfite à essayer. Si la réduction est effectuée au bout de quelques minutes et dans le même espace de temps que celle au moyen d'un hydrosulfite acide provenant d'un bisulfite

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1874, p. 34.

reconnu bon, on peut en conclure que l'on a affaire à un bisulfite sensiblement conforme à celui qui sert de type.

Cet essai peut servir à deux fins : 1° à déterminer la richesse de la soude, et 2° celle du bisulfite de sodium ; en effet, moins la soude est riche, plus il en faudra par rapport au bisulfite ; et, réciproquement, moins le bisulfite sera concentré, plus il en faudra pour arriver au même résultat.

Pour une analyse plus exacte de l'hydrosulfite, M. Schutzenberger a proposé une solution tirée d'ammoniure cuprique faite avec :

600 gram. eau chaude ;
100 — sulfate cuivrique ;
300 — ammoniaque pure à 22°.

L'opération se fait comme un titrage ordinaire, et, suivant que l'on opère sur de l'hydrosulfite acide ou saturé, il se produit, soit un précipité de cuivre métallique, soit un hydrure cuivrique, sous la forme d'un précipité jaune orange.

Le permanganate de potassium peut aussi être employé pour évaluer la richesse de l'acide hydrosulfureux ou des hydrosulfites.

Teinture en indigo. — Les cotons, destinés à la teinture en bleu d'indigo, doivent d'abord subir un débouillage, dans des lessiveuses analogues à celles que nous avons décrites en parlant du blanchiment. Ce débouillage s'effectue avec de l'eau seule ; il n'a, en effet, pour but que d'abreuver le coton afin de rendre la teinture plus égale ; on a proposé l'emploi de lessive de sel de soude à 1/4 de degré Baumé, mais cette pratique ne paraît pas avoir été adoptée.

Aussitôt après le débouillage, le coton est prêt à entrer dans les cuves. Celles-ci sont en général en ciment, de 0 mèt. 60 à 0 mèt. 70 de côté, et de 1 mèt. 80 de hauteur, mais elles ne dépassent le sol de l'atelier que de 0 mèt. 70. Elles sont placées les unes à côté des autres sur deux rangs, de façon à laisser entre elles un espace libre pour le travail de la teinture. Chaque ouvrier a à sa disposition dix ou onze cuves disposées et dénommées comme l'indique la fi-

gure 16, et doit y teindre en moyenne, dans sa journée, 25 kilogrammes de coton. Cette quantité varie du reste de 20 à 30 kilogrammes, suivant la nuance à obtenir. Pour les

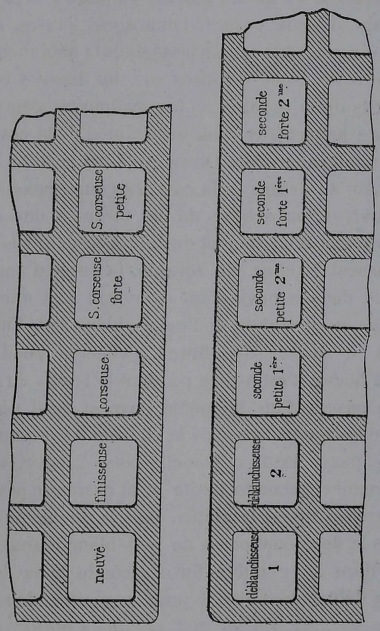


Fig. 16. — Atelier de teinture en indigo.

bleus très foncés, on teindra peu de coton à la fois, tandis que pour les bleus faibles on devra opérer sur une plus grande quantité ; mais, dans tous les cas, les cuves restent invariables, ainsi que la marche de la teinture ; seule la quantité de coton à teindre varie. L'opération est conduite de façon à arriver peu à peu à la nuance finale, en commençant par les cuves les plus faibles, c'est-à-dire les *déblanchisseuses*, qui sont des cuves presqu'épuisées, pour finir par la cuve la plus forte, la *finisseuse*. Mais, afin d'obte-

nir des nuances identiques pour tout l'ensemble du lot mis en travail, on opére de la façon suivante :

La quantité de coton à teindre, par exemple 25 kilogrammes, est partagée en quatre parties ou passes de 6 kil. 25. On met d'abord deux passes, l'une après l'autre, dans la déblanchisseuse 1, puis deux passes dans la déblanchisseuse 2. Les écheveaux sont disposés sur des lissoirs reposant sur les bords de la cuve, et on les manœuvre avec précaution, afin de ne pas faire remonter le pied de la cuve, pendant sept minutes environ. On relève alors le coton et on le tord à la main au-dessus de la cuve. Les quatre passes ayant été manœuvrées, on achève de les tordre à une cheville placée au-dessus d'un baquet destiné à recueillir le liquide qu'elles laissent écouler. En résumé, la durée d'immersion d'une passe dans la cuve étant d'environ sept minutes, le déverdissage ou oxydation de l'indigo blanc sous l'influence de l'air, à la surface des fibres, s'effectue pendant 3/4 d'heure à 1 heure, c'est-à-dire pendant le temps du passage des autres passes dans la même cuve et celui nécessaire pour tordre les quatre passes à la cheville. On reprend alors la première passe de la déblanchisseuse 2 pour la mettre dans la première seconde petite et la première passe de la déblanchisseuse 1 pour la mettre dans la deuxième seconde petite, puis la deuxième passe de la déblanchisseuse 2 pour la mettre dans la première forte seconde et la deuxième passe de la déblanchisseuse 1 pour la mettre dans la deuxième forte seconde. En un mot, comme à mesure que l'on avance, les cuves sont de plus en plus fortes, on a soin d'alterner les passes de manière à obtenir une nuance identique pour tout l'ensemble du lot de coton mis en œuvre. On tord ensuite les quatre passes à la cheville.

Cette première partie de l'opération terminée, l'ouvrier observe les quatre passes, choisit les deux plus fortes en nuance et les manœuvre successivement, en commençant par la plus foncée, dans la sous-corseuse petite, puis prend les deux plus faibles et les manœuvre également, l'une après

l'autre, dans la sous-corseuse forte, en commençant toujours par la plus faible pour finir par la plus foncée. Après la corseuse, les écheveaux sont encore tordus, puis passés en bain d'acide sulfurique faible à 2° B, dans le but d'enlever à la fibre la chaux qui s'y est déposée par suite de son passage dans les différentes cuves. On tord et on achève la teinture dans la finisseuse, en commençant toujours par les passes les plus faibles en nuance pour finir par les plus foncées. Après quoi, sans laver, on tord le coton et on le fait sécher à l'étuve à 50 ou 60°. Cette dessication à haute température donne plus de vif et d'éclat à la nuance (*échantillon n° 41*).

Le but de la finisseuse est de donner au coton un reflet cuivré superficiel, mais qu'un simple lavage fait disparaître. Ce n'est que dans des cas exceptionnels que l'on fait subir au coton, teint en indigo, un lavage à l'eau ; la nuance alors perd beaucoup de son intensité.

Les quatre passes terminées, les cuves sont palliées, et, de temps en temps, on leur ajoute un peu de chaux et de sulfate de fer afin de les maintenir en bon état. Elles doivent toujours présenter un liquide jaune, veiné de bleu, et ce n'est que lorsqu'elles sont à peu près complétement épuisées qu'elles prennent une teinte verdâtre. Tous les quatre jours, on remonte à neuf la déblanchisseuse 1, toutes les autres cuves changent alors de nom et la neuve, qui est alors prête à servir, passe à l'état de finisseuse.

En outre, pendant ces quatre jours, les cuves ne sont pas susceptibles de fournir les mêmes nuances, puisqu'elles vont toujours en s'épuisant. C'est la finisseuse qui règle le travail. Le premier jour elle est dite en neuf et sert à faire les bleus forts, le deuxième jour elle est dite en second, le troisième jour en troisième, le quatrième jour en quatrième, et ne donne successivement, à mesure qu'elle s'épuise, que des bleus de moins en moins foncés.

Pieds, sous bleu d'indigo. — Les matières colorantes les plus employées pour servir de pied aux bleus de cuve sont

le cachou, le bistre au manganèse et surtout le rocou. Les cotons sont teints en l'une ou l'autre de ces couleurs, d'après les méthodes que nous indiquerons plus loin, on lave et, sans sécher, on procède immédiatement à leur passage dans les cuves. On arrive ainsi, avec une quantité moindre d'indigo, à réaliser des nuances plus foncées et présentant, dans le cas où l'on a employé le rocou, un ton rougeâtre assez recherché. Enfin, on peut encore faire usage, comme pied, de noir d'aniline à reflet bleuâtre avec lequel on peut réaliser, assez économiquement, des bleus de cuve très foncés, mais qui ont l'inconvénient de verdir assez facilement à l'air et sous l'influence des vapeurs acides.

Avivage ou remontage des bleus d'indigo. — Cette opération a pour but de donner au coton, teint en bleu d'indigo, une nuance plus foncée et plus vive. Autrefois, on se servait exclusivement, à cet effet, de campêche. Le coton teint en bleu était plongé dans un bain de campêche additionné d'alun et d'un peu de sulfate de cuivre, ou bien encore était passé d'abord en bain tiède de pyrolignite de fer à 1/2° B ou en bain de galle, puis en bain de campêche additionné, dans le premier cas d'alun, et dans le second d'acétate de cuivre.

Les bleus remontés au campêche ont une teinte un peu rougeâtre qui a pour but d'imiter le ton cuivré des cotons teints en bleu d'indigo très foncé ; mais cette nuance n'est que superficielle et un simple lavage à l'eau la fait presqu'entièrement disparaître. On peut, du reste, s'assurer très facilement de la présence du campêche en traitant le coton par de l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, la nuance du campêche disparaît en colorant le liquide en rouge et il ne reste plus que le bleu solide.

Aujourd'hui, du reste, l'emploi du campêche pour aviver les bleus d'indigo a presqu'entièrement disparu, et on fait plutôt usage du violet de Paris. Les fils teints en bleu solide sont simplement passés en bain de violet de Paris très dilué, puis sont séchés sans lavage préalable. On peut aussi

faire usage d'une solution étendue de bleu méthylène et c'est même cette matière colorante qui donne à l'indigo les tons les plus pourprés.

Teinture des cotons bruts. — Le bleu de cuve est très employé pour la teinture des cotons bruts destinés à la bonneterie. Les procédés employés sont les mêmes que ceux que nous avons indiqués pour la teinture des cotons en écheveaux, et il n'y a que le mode opératoire qui diffère. Les cuves les plus employées sont toujours celles au sulfate de fer. Le coton, après avoir été débouilli et bien échiqueté, est introduit dans des paniers d'osier et plongé successivement dans les différentes cuves, en commençant par les plus faibles et laissant, entre chaque passage, le temps nécessaire pour l'oxydation de l'indigo sur la fibre. Certains teinturiers préfèrent soutirer le bain d'indigo de chaque cuve, qui alors doit être établie un peu au-dessus du sol, dans une série de baquets dans lesquels ils effectuent directement la teinture. Celle-ci terminée, le bain est remis dans la cuve. Les cotons sont alors portés au séchoir, après avoir été passés dans un léger bain d'huile, destiné à éviter la poussière auxquels ils seraient sujets, après ce genre de teinture, par suite de la chaux restée adhérente à la surface des fibres.

Teinture en vert a l'indigo. — Ces verts sont obtenus par le mélange de la matière colorante bleue de l'indigo avec une matière colorante jaune, telle que le chromate de plomb, le quercitron, le bois jaune, etc. Au point de vue de la nuance, il est indifférent de commencer, soit par la teinture en jaune, soit par la teinture en bleu, mais, dans la pratique, il est préférable de commencer par cette dernière, on évite ainsi d'altérer les cuves d'indigo par un peu de matière colorante jaune qui pourrait s'y dissoudre et les rendrait impropres à toute autre teinture que la teinture en vert.

Pour teindre en vert, par la combinaison du bleu d'indigo et du jaune de chrome, on donne d'abord au coton un pied de bleu, d'intensité proportionnée à celle du vert que

l'on veut obtenir, on lave, on passe les écheveaux dans une solution d'acétate de plomb à 4 pour cent du poids du coton, qu'on fixe par un second passage en lait de chaux clair, on lave et on termine la teinture dans un bain de bichromate de potasse, pour transformer l'oxyde de plomb en chromate de plomb qui forme avec le bleu un vert d'une très belle nuance. On lave et fait sécher (*Echantillon n°* 56).

Un autre procédé consiste à teindre en bleu, sur coton préalablement imprégné d'oxyde de plomb. Il suffit pour cela de passer d'abord les écheveaux dans une solution d'acétate ou de sous-acétate de plomb que l'on fixe par un passage en lait de chaux, on lave, on teint en bleu d'indigo, puis on passe en bain de bichromate de potasse ou en bain chaud de ce même sel, avec addition de chaux, pour transformer le jaune en orange, ce qui donne au vert un reflet tout particulier. Cette seconde méthode donne en général des nuances plus unies, attendu que le jaune, déposé en premier lieu, est toujours mieux mélangé au bleu.

Pour les verts, obtenus par le mélange du bleu d'indigo et d'une matière colorante jaune végétale, il est également préférable de commencer la teinture par le bleu, autrement en effet, le mordant aussi bien que la matière colorante jaune pourrraient se trouver altérés par l'action de la chaux de la cuve d'indigo et il pourrait en résulter des nuances inégales. La meilleure méthode est donc de donner un pied de bleu et, après lavage, de mordançer et teindre en jaune avec du quercitron ou du bois jaune, d'après les procédés que nous indiquerons plus loin en parlant de ces matières colorantes. Pour donner au vert une nuance un peu grisâtre, on peut ajouter au bain de matière colorante jaune une petite quantité de campêche.

Enfin, si au lieu d'un mordant d'alumine, on fait usage d'un mordant de fer, on obtient des verts très foncés et presque noirs.

Bois de teinture.

On désigne sous ce nom diverses essences de bois qui, outre les principes immédiats communs à tous les bois, renferment, dans leur parenchyme, diverses matières colorantes ou colorables susceptibles d'être utilisées en teinture.

Depuis l'apparition des couleurs d'aniline, l'emploi des bois colorants, pour la teinture du coton, a considérablement diminué. Les nuances qu'ils fournissent manquent en effet de vivacité, elles présentent généralement peu de solidité et ne sont employées que comme mélange avec d'autres couleurs.

Ces bois nous viennent en général des pays chauds, sous forme de bûches plus ou moins volumineuses. Aujourd'hui l'emploi direct de ces bois en teinture est à peu près complètement abandonné et on ne fait plus usage que de leurs extraits solides ou liquides qui, sous un petit volume, représentent une proportion beaucoup plus grande de matière colorante et qui, en outre, présentent l'avantage de ne pas laisser sur les écheveaux de coton une forte proportion de poudre, qu'il était souvent difficile d'éliminer.

L'industrie de la fabrication des extraits de bois colorants date du premier tiers de ce siècle et n'a fait depuis que se développer.

La première opération à faire subir aux bois est purement mécanique et consiste à les réduire dans un état de division convenable, c'est-à-dire sous forme de copeaux ou de poudre, de façon à permettre leur lexivation dans des appareils appropriés.

En général, il est préférable de ne pas pousser leur division trop loin, afin de laisser à la masse une certaine porosité et la propriété de s'égoutter rapidement.

Les machines dont on se sert à cet effet portent le nom de varlopes et se composent d'une série de lames fixées sur

un tambour, faisant environ 200 tours à la minute, contre lequel les bûches sont fortement pressées dans le sens de leur longueur. Comme, suivant les différentes essences de bois, il est nécessaire, pour en retirer tout le principe colorant, de les réduire, soit en copeaux, soit en poudre, les lames de la machine peuvent être modifiées suivant le but que l'on se propose.

Le bois, convenablement trituré, est alors humecté d'eau, puis introduit dans de grandes cuves avec de l'eau chaude. Trois de ces cuves sont en général disposées l'une à côté de l'autre, de façon à soumettre le bois à un lavage méthodique. En faisant usage d'eau à 60 ou 70°, le liquide coloré, au sortir de la troisième cuve, marque 1°,5 à 3° B, suivant la nature du bois sur lequel on a opéré.

Dans plusieurs fabriques, pour effectuer ce travail plus rapidement et à une température plus élevée, on fait usage de chaudières closes, chauffées à la vapeur.

L'appareil, construit dans ce but par MM. Pierron et Dehaître, se compose d'une chaudière en cuivre rouge, de forme sphérique, de 400 à 700 litres de capacité, pouvant basculer autour d'un axe horizontal et susceptible de résister à une pression de 2 atmosphères.

On introduit les copeaux de bois, soit 35 à 40 kilogrammes pour un appareil de 400 litres, par un orifice pratiqué à la partie supérieure de la chaudière que l'on achève de remplir presque complètement avec de l'eau. On ouvre le robinet de vapeur et on ferme l'appareil avec son couvercle en ayant soin de laisser ouvert le robinet supérieur, pour que l'air puisse s'échapper. Quand le manomètre commence à indiquer la pression, le liquide est arrivé à l'ébullition, on ferme le robinet d'air et on maintient la vapeur à la pression de 1atm. 1/2, pendant 15 à 20 minutes. On ferme alors le robinet d'arrivée de vapeur et on ouvre le robinet de sortie, ce qui permet, vu la pression qui se trouve dans l'appareil, d'envoyer le liquide dans des réservoirs placés aux étages supérieurs, d'où on peut ensuite le distribuer facilement dans toutes les parties de l'usine.

Quelquefois on donne au bois deux cuissons successives, après quoi on enlève le couvercle et on bascule l'appareil pour en faire sortir le bois.

On compte généralement une heure par cuite, comprenant le chargement du bois, de l'eau, la cuisson, le décantage et la vidange de l'appareil.

Quel que soit le procédé employé pour l'extraction de la matière colorante des bois, les liqueurs obtenues doivent, dans tous les cas, être soumises à l'évaporation. Le chauffage à air libre offre plusieurs inconvénients, non-seulement il exige beaucoup de temps, mais encore il altère certaines matières colorantes délicates, aussi, aujourd'hui, ne fait-on plus usage que d'appareils à évaporer dans le vide. Ces appareils se composent en général d'un vaste cylindre horizontal, traversé, dans le sens de sa longueur, par un grand nombre de tubes dans lesquels circule de la vapeur. Ce cylindre est en communication avec une machine à faire le vide, par un large tube dans lequel on envoie une forte injection d'eau froide destinée à condenser les vapeurs provenant de l'évaporation.

Des regards en verre sont placés sur l'appareil de façon à permettre à l'ouvrier de suivre la marche de l'opération et d'éviter que, par suite d'une ébullition trop violente, une partie du liquide ne soit projetée en dehors. On obtient ainsi des extraits liquides à 25° ou 30° B, qui, dans cet état, peuvent être livrés au commerce ; mais, en général, on pousse l'opération plus loin, pour obtenir des extraits secs. Dans ce cas, le sirop, marquant 30° B, est envoyé dans une chaudière spéciale, de forme sphérique, dans laquelle se trouve un serpentin de vapeur mobile, armé de palettes, qui agite toute la masse d'une façon continue. Il n'y a plus alors qu'à couler le produit dans des moules en bois où il se solidifie. Avec le bois de Campêche, le rendement en extrait sec est d'environ 15 0/0, avec les bois rouges et les bois jaunes, il n'est que de 12 à 13 0/0.

ESSAI DES BOIS DE TEINTURE ET DE LEURS EXTRAITS

COMMERCIAUX. — Les bois de teinture ou leurs extraits peuvent être falsifiés par des substances d'origine minérale ou organique de valeur moindre, telles que, le sable, l'argile, la sciure de bois, le tan épuisé ou encore l'extrait de châtaignier, le sumac, les gallons ou résidus de galles, etc.

La présence des substances minérales est facile à constater par une simple incinération et la nature de la fraude peut ensuite être déterminée par l'analyse des cendres.

On peut également, par la même méthode, constater, dans un extrait, la présence du sulfate de soude ou de l'alun qu'on a pu y ajouter dans le but d'aviver la nuance du produit.

Quand il s'agit de substances organiques inertes telles que la sciure de bois, le tan épuisé, etc..., un essai, par voie de teinture avec épuisements successifs, fournit une indication sûre et suffisante. La présence de la mélasse peut aussi être decélée par la même méthode ainsi que par la proportion exagérée de glucose que renferme alors l'extrait et que l'on peut aisément déterminer en observant au saccharimètre sa solution aqueuse préalablement décolorée par le noir animal. Cependant il convient d'observer que cette addition de mélasse ne doit pas toujours être considérée comme une fraude, car on en ajoute assez souvent une certaine quantité aux extraits, dans le seul but d'empêcher l'oxydation de leur matière colorante. Quand il s'agit de rechercher les matières astringentes qui, par leur présence, rehaussent la puissance tinctoriale de la matière colorante, le procédé par teinture se trouve en défaut et il faut avoir recours à une autre méthode.

Voici celle proposée dans ce but par M. Houzeau (1) :

On épuise entièrement par l'éther absolu 1 gramme ou 1 décigramme de l'extrait suspect, préalablement desséché à 110°, et on prend le poids des matières solubles. La partie de l'extrait qui ne s'est pas dissoute est, à son tour,

(1) *Comptes-Rendus*, tome LXVII, p. 716.

reprise par l'alcool absolu, jusqu'à complet épuisement. La comparaison de ces divers poids avec ceux qui sont fournis, dans des conditions semblables, par un extrait authentique, soumis au même examen, suffit pour faire suspecter la fraude.

100 parties d'extrait authentique de campêche donnent ainsi 87,1 de matières solubles dans l'éther et 14,3 de matières solubles dans l'alcool.

L'extrait de châtaignier, au contraire, n'abandonne rien ou presque rien à l'éther, tandis qu'il est sensiblement soluble dans l'alcool.

Pour savoir maintenant si l'extrait suspect ne diffère pas seulement de l'extrait authentique par les proportions des matières solubles dans l'alcool ou l'éther, mais aussi par la nature de ses principes constituants, il suffit de soumettre les deux échantillons à un essai de teinture. Sous le même poids, les produits solubles dans l'alcool et l'éther de chaque extrait devront teindre, d'une manière semblable, la même surface de calicot s'ils ont la même composition et d'une façon différente, s'ils ne sont pas formés des mêmes principes immédiats.

Les extraits de bois de campêche sont encore quelquefois falsifiés par une addition de fuchsine ou de violet d'aniline, dans le but d'augmenter leur pouvoir colorant. Cette fraude peut se reconnaître en traitant l'extrait par de l'alcool fort ; si l'extrait est pur, la liqueur se colore en jaune brun, si au contraire il contient de la fuchsine ou du violet d'aniline, elle prend rapidement une teinte rouge violacée ou bleuâtre à peu près semblable à celle que présente une solution aqueuse d'extrait pur.

Bois de Campêche.

Le bois de Campêche, encore appelé bois d'Inde, est le tronc de l'*hematoxylum campechianum,* arbre épineux de la

famille des Légumineuses qui croit au Mexique, aux Antilles et dans toutes les parties de l'Amérique méridionale, de la Guyanne et du Brésil. Il nous arrive sous forme de grosses bûches dépouillées, offrant de larges crevasses ; sa saveur est sucrée et astringente. En teinture on ne l'emploie que sous forme d'extrait. Il en existe plusieurs sortes :

L'extrait sec Campêche Haïti, dont on fait surtout usage pour la fabrication des bleus foncés sur laine et qui ne doit pas contenir de matières étrangères.

L'extrait sec *prima* ou n° 1, que l'on emploie pour les noirs sur coton ou sur laine et qui, généralement, est mélangé à des proportions variables de mélasse ou d'extraits de matières astringentes.

L'extrait en pâte, qui doit être exempt de substances étrangères et dont on fait usage pour les couleurs mélangées.

Enfin, les extraits liquides à 30° Baumé n° 1, à 15°, 10° et 5° Baumé, employés pour la fabrication des noirs et des gris et qui, en général, sont mélangés à de la mélasse ou des matières astringentes.

M. Chevreul est le premier qui, en 1810, isola la matière colorante du campêche ; M. Erdmann, en 1842, l'étudia de nouveau et lui donna le nom d'hématine ou hématoxyline. Cette substance existe dans le bois à l'état de glucoside. Aussi le bois, au moment où il vient d'être abattu, est-il incolore, mais chez nous il est toujours coloré par la décomposition de ce glucoside. On trouve du reste dans les décoctions de ce bois la matière colorante sous ses trois états : à l'état de glucoside, à l'état d'hématine ou hématoxyline et à l'état d'hématéïne, c'est-à-dire d'hématine oyxdée par l'air.

L'hématine est incolore, tandis qu'oxydée et transformée en hématéïne, elle est rouge. Ce fait explique pourquoi le pouvoir colorant du bois de campêche est notablement augmenté par la fermentation qu'on lui fait assez souvent

subir en l'entassant, après l'avoir divisé en aiguilles minces, en monceaux de 1 m à 1 m 1/2 de hauteur, qu'on asperge d'eau ; le glucoside se trouve ainsi détruit plus complètement, en même temps que l'air, agissant sur l'hématine, la transforme en hématéïne qui est le véritable principe colorant.

Pour obtenir l'hématine, on peut traiter le bois en poudre ou son extrait sec, mélangé de sable, par de l'éther. Les décoctions à 10° B de bois de campêche (coupe d'Espagne) abandonnent aussi assez souvent, après quelques semaines, un abondant dépôt d'hématine qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante.

Pure, elle se présente en cristaux brillants jaune-clair; elle est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther ou l'eau bouillante. Elle fonctionne comme un acide faible et donne, avec les bases, des combinaisons incolores qui se colorent rapidement à l'air en s'oxydant.

D'après M. Erdman, sa formule est $C^{16}H^{14}O^{6}$, mais à l'état cristallisé elle renferme trois molécules d'eau qu'elle ne perd qu'au dessus de 100°.

Sous les influences oxydantes, elle perd 2 H et se transforme en hémateïne $C^{16}H^{12}O^{6}$, qu'on peut obtenir en agitant à l'air une solution d'hématine dans l'ammoniaque ; la liqueur se colore en rouge foncé et laisse déposer des cristaux d'hématéate d'ammoniaque, qui, décomposés par de l'acide acétique, abandonnent un précipité floconneux rouge-brun d'hémateïne.

Cette matière colorante est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante. Les agents réducteurs tels que, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'hydrosulfite de sodium, la ramènent à l'état d'hématine. Les alcalis la dissolvent en bleu violacé, mais cette solution, exposée à l'air, s'oxyde et ne tarde pas à acquérir une teinte brun-foncé.

Aussi ne doit-on pas faire usage d'extraits trop oxydés,

dans lesquels l'hémateïne a pu se transformer en produits résineux bruns qui altéreraient la pureté des nuances.

Teinture en campêche. — Le campêche peut fournir, en teinture, des bleus, des violets, des noirs et des gris.

Les bleus s'obtiennent en teignant, à 50 ou 60°, dans un bain préparé avec une solution de campêche, d'alun et de sulfate ou d'acétate de cuivre. On peut ainsi obtenir des bleus très foncés, mais leur peu de solidité les a fait complètement abandonner.

Avec les mordants d'étain, on peut réaliser d'assez beaux violets, de nuance d'autant plus rouge que la proportion de sel d'étain employée a été plus considérable. Pour les obtenir, il suffit de passer le coton dans une solution de sel d'étain à 1 ou 2° B, puis en bain fixateur de carbonate de soude, laver et teindre en bain de campêche. Ces violets résistent assez bien au savon, mais ne peuvent rivaliser comme nuance avec les violets d'aniline.

Soumis à l'action d'un bain d'acide sulfurique faible, ils prennent une nuance lie de vin se rapprochant beaucoup de celle obtenue avec l'alizarine, mais que les solutions de savon bouillantes dégradent rapidement.

Seul, le noir au campêche présente encore un certain intérêt, quoique son importance ait considérablement diminué depuis la découverte du noir d'aniline. Ce noir, pour lequel un grand nombre de procédés ont été proposés, a toujours pour base une teinture en bain de campêche, sur coton mordançé en fer, ou mieux, en un mélange de fer et d'alumine.

L'oxyde de fer seul donne des noirs, l'alumine seule fournit des violets grisâtres assez foncés, mais un mélange des deux mordants donne une nuance préférable à celle obtenue avec l'oxyde de fer seul, ce dernier ayant toujours une tendance à produire des noirs rougeâtres.

Le bain de mordançage peut être préparé en mélangeant deux parties de pyrolignite de fer à 4° B à une ou deux parties d'acétate d'alumine à 4° B. On passe le coton en ter-

rine dans ce bain, on le tord, puis on détermine la fixation des deux oxydes métalliques par un passage en bain de silicate de soude à 5 ou 10 grammes par litre. Ou bien encore on peut passer d'abord le coton dans une décoction de tannin, de sumac, ou, plus économiquement, d'extrait de châtaignier à 2° B, on tord, puis, sans laver, donner un bain de mordant de pyrolignite de fer et d'acétate d'alumine comme celui indiqué précédemment, on lave et le coton est alors prêt à recevoir la teinture. Le bain de teinture est préparé en faisant dissoudre dans l'eau une quantité convenable d'extrait de campêche, auquel on peut ajouter une certaine proportion d'extrait de bois jaune ou de quercitron ou de cachou. Dans le cas où l'on n'a pas employé de tannin au mordançage, on peut aussi ajouter du sumac dans le bain. Enfin, si au lieu de faire usage, comme mordant, d'un mélange de fer et d'alumine, on n'a employé que le fer seul, il sera toujours utile d'introduire dans le bain de teinture un peu de sulfate de cuivre, afin d'éviter le ton rougeâtre que l'emploi du fer seul communique au noir. Dans tous les cas, le bain une fois préparé, on entre à froid, puis on monte peu à peu jusqu'à l'ébullition. Au sortir du bain de teinture, le coton est d'un noir bleuâtre ; pour lui donner un ton noir plus prononcé et surtout pour augmenter sa solidité, on le soumet à une oxydation spéciale par un passage en bain de bichromate de potasse à 5 grammes par litre, à une température de 50 ou 60°. Sous cette influence, l'hématine s'oxyde, en même temps qu'une certaine quantité d'oxyde de chrome reste fixée dans la laque et contribue à augmenter la solidité de la couleur. On lave et il n'y a plus qu'à donner un bain de savon à 5 ou 6 grammes par litre et faire sécher (*Echantillon n°* 42).

Enfin une méthode très ancienne et qui est encore suivie dans plusieurs ateliers, consiste à effectuer la teinture sur des cotons préalablement teints en bleu d'indigo plus ou moins foncé. On obtient ainsi des noirs tout à fait privés du ton rougeâtre auquel sont sujets les noirs ordinaires au campêche.

D'après M. Schutzenberger (1), le fait de l'oxydation de l'hématine par le bichromate de potasse a été appliqué pour une teinture très économique du coton.

A 500 litres d'extrait à 2°, on ajoute $1^k,500$ de bichromate dissous et additionné de $3^k,500$ d'acide chlorhydrique. Les écheveaux sont passés dans le mélange dont on élève la température jusqu'à l'ébullition. La fibre prend une nuance bleu-indigo foncé, qui passe au noir bleuté par un lavage à l'eau calcaire. Avec la proportion ci-dessus, on peut teindre de 1.000 à 1.200 kil. de coton.

On peut aussi manœuvrer d'abord le coton dans le mélange seul de bichromate et d'acide chlorhydrique et n'ajouter que peu à peu la solution d'extrait de campêche, soit seule, soit additionnée de bois jaune ou de quercitron pour en modifier la couleur.

On obtient ainsi différentes nuances que l'on peut transformer en couleurs bronze par un passage dans une solution de vert d'aniline.

En teignant en bain de campêche, puis passant en bain de bichromate de potasse additionné de sel de soude, on obtient des gris plus ou moins foncés, selon la concentration du bain de teinture employé.

Enfin, le campêche est encore très employé, en mélange avec d'autres matières colorantes, telles que les extraits de bois jaune, de bois rouge et le cachou, pour obtenir des nuances modes dont on peut varier les tons jusqu'à l'infini.

Teinture des cotons bruts. — Le campêche est employé dans la teinture des cotons bruts pour obtenir des noirs et des gris. Les différents procédés, employés pour la teinture des cotons filés, sont applicables à ce genre de teinture, mais seuls, les noirs au bichromate, présentent assez de solidité pour pouvoir être employés dans l'industrie de la draperie.

On peut obtenir un noir, résistant au foulon presqu'aussi bien que les noirs d'aniline, en passant le coton, bien dé-

(1) *Traité des matières colorantes*, tome second, p. 322.

bouilli et convenablement échiqueté, dans un bain assez concentré de 30 kilog. d'extrait sec de campêche, pour 100 kilog. de coton. Après ce passage, on laisse le coton en tas quelque temps à l'air, puis on détermine l'oxydation de la couleur en le maintenant, pendant environ une heure, dans une solution de 8 kilog. de bichromate de potasse et 6 kilog. de sulfate de cuivre. On lave et on termine la teinture en donnant au coton un dernier bain, monté à raison de 10 kilog. d'extrait de campêche, dont on élève peu à peu la température jusqu'à l'ébullition. Il n'y a plus alors qu'à laver, passer en bain de savon et faire sécher.

Les gris au campêche, lorsqu'ils sont exécutés dans de bonnes conditions, résistent aussi assez bien au foulon et peuvent être obtenus à très bas prix. Dans une barque remplie d'eau on introduit, pour 100 kilog. de coton, de 10 à 20 litres d'extrait liquide de campêche ; après avoir bien remué le coton dans ce bain, on le laisse égoutter quelque temps à l'air, on l'abat de nouveau dans le même bain auquel on a ajouté 10 kilog. de sulfate de fer, et, après l'avoir bien manœuvré pendant deux heures, on le lave et fait sécher. Au lieu d'ajouter le sel métallique au bain de campêche, on peut encore, après la teinture, passer le coton dans un second bain contenant la solution de fer, ce qui permet de conserver les bains pour une autre opération.

Enfin on peut encore obtenir des gris très foncés à reflet bleu, en oxydant directement le campêche dans le bain, pendant la teinture.

Pour 100 kilog. de coton on emploie : extrait liquide de campêche 20 kilog., bichromate de potasse 2 kilog., acide chlorhydrique $3^k,5$, que l'on fait dissoudre dans une quantité d'eau égale à environ 30 litres, par kilog. de coton. On agite le coton dans ce bain et, quand la nuance est bien développée, on lave et fait sécher (*Echantillon n°* 61).

Quant aux gris sur ouates, destinés à la confection des doublures, on se contente, en général, pour les obtenir, d'effectuer la teinture dans de vieux bains de campêche ayant servi à la teinture des noirs.

Bois de Brésil ou bois rouge.

On désigne sous le nom de bois rouge, plusieurs variétés de bois provenant d'arbres appartenant à la famille des *Légumineuses* et au genre *Cœsalpina*, qui croissent aux Indes orientales, dans l'Amérique méridionale et aux Antilles. Les espèces les plus répandues dans le commerce sont connues sous les noms de bois de Brésil, de Cuba qui est le plus estimé, de Fernambouc, de Sainte-Marthe, de Sapan, de Lima. Ces bois nous arrivent en bûches plus ou moins volumineuses, souches ou bâtons, de dimensions très variables.

Le bois de Fernambouc était autrefois le plus généralement employé, mais il est aujourd'hui remplacé, dans presque toutes ses applications, par le sapan et le lima dont le prix est moins élevé.

Ces bois sont très durs, pesants, d'un rouge brun foncé à l'extérieur et jaune pâle à l'intérieur. On s'en sert en teinture sous forme d'extraits, soit solides, soit liquides, à 30 ou 20° Baumé, souvent mélangés de dextrine ou de glucose.

Les différents bois rouges ne paraissent renfermer qu'une seule et même matière colorante, isolée par M. Chevreul, qui lui a donné le nom de *brésiline* et qui existe dans le bois à l'état de glucoside, que la fermentation, à laquelle on soumet en général le bois avant d'en faire usage, a pour but de décomposer.

Un des meilleurs procédés pour se procurer la brésiline, est celui de M. Em. Kopp. Il consiste à traiter, par l'acide chlorhydrique étendu, la laque calcaire qui, sous forme de croûte brune, se dépose dans la préparation ou pendant la conservation des extraits de bois de Brésil. Après la décomposition, le produit est bouilli avec un mélange de 1 partie d'alcool et 8 parties d'eau, on filtre et la liqueur, par le refroidissement, laisse déposer des cristaux de brésiline qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

D'après MM. C. Liebermann et O. Burg (1), sa formule est $C^{16} H^{14} O^5$, et représente un terme d'oxydation inférieur à l'hématoxyline. Ce rapprochement est justifié par ce fait, que la fusion de l'hématoxyline avec la potasse donne du pyrogallol $C^6 H^3 (OH)^3$, tandis que la brésiline, dans les mêmes conditions, fournit de la résorcine $C^6 H^4 (OH)^2$.

La brésiline est incolore, elle rougit à l'air en se transformant en brésileïne $C^{16} H^{12} O^5$; cette réaction est activée par l'action de la lumière et surtout la présence des alcalis. En ajoutant de la teinture d'iode à une solution aqueuse de brésiline, on peut obtenir la brésiléine, en paillettes grises ou argentées, qui, traitée par les agents réducteurs, régénère la brésiline.

L'acide chromique, ou le bichromate de potassium donnent, avec les solutions de brésiline, un liquide rouge brun qui bientôt laisse déposer une laque cramoisi de brésiléine et d'oxyde de chrome. Cette réaction est utilisée en teinture, mais l'emploi de ces oxydants doit être ménagé, car, par leur action trop prolongée, la brésiléine peut se trouver à son tour transformée en produits résineux bruns.

Teinture au bois de Brésil. — Les teintures au bois de Brésil, sur coton, sont remarquables par leur peu de solidité, aussi ce bois est-il rarement employé seul. On ne s'en sert que pour modifier les nuances fournies par d'autres matières colorantes.

Avec les mordants d'alumine, on obtient un rouge rose violacé ; en passant le coton d'abord dans un bain de tannin ou de sumac, puis en acétate d'alumine, lavant et teignant, la nuance est un peu plus solide, mais plus brune. Avec les mordants d'étain, on obtient des nuances jaunes rougeâtres. Avec un mélange d'alumine et d'étain, une nuance ponceau.

Enfin, avec les mordants de fer, le bois de Brésil donne des violets grisâtres.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 310.

Aucune de ces couleurs ne résiste au savon, les rouges sont fortement dégradés et prennent un ton violacé, seuls les violets, surtout si le fer a été fixé par le tannin, s'améliorent un peu et prennent une teinte violette moins terne.

Le mélange du bois de Brésil et du Campêche a été employé autrefois pour obtenir des couleurs palliacat et prune sur coton mordancé en un mélange d'alumine et de fer. Enfin, on peut obtenir, par l'emploi simultané du rocou et du bois de Brésil, un assez beau rouge de la façon suivante : On donne d'abord au coton un fort pied de rocou, on le passe ensuite dans un bain de sumac ou de tannin à 1° B, puis, sans laver, en mordant d'oxychlorure d'étain à 5° B, avec ou sans addition d'acétate d'alumine, on lave et on n'a plus qu'à teindre dans une décoction de bois de Brésil, à laquelle on peut ajouter un peu de bois jaune.

Santal.

Le bois de santal est fourni par le *pterocarpus santalinus*, grand arbre qui croît aux Indes orientales, à Ceylan, sur la côte de Coromandel, en Indo-Chine, en Australie, à Madagascar. Il nous vient sous forme de grosses bûches, souvent difformes, d'un rouge brun vineux à l'extérieur et d'un rouge vif à l'intérieur.

La matière colorante du bois de santal ou *santaline* a été obtenue par Pelletier, sous forme d'une résine rouge, en traitant le bois, réduit en poudre, par l'alcool bouillant, filtrant et faisant évaporer.

Malgré les travaux assez nombreux dont le bois de santal a été l'objet, on ne connaît que très imparfaitement les matières colorantes qu'il renferme.

M. Meier, en traitant le bois par l'éther, a obtenu de la santaline, sous forme de petits cristaux d'un beau rouge, qui, d'après les analyses de MM. Weyermann et Haeffely, auraient pour formule $C^{15} H^{14} O^{5}$.

D'après M. Bolley, le bois de santal renfermerait deux

matières colorantes, dont l'une contiendrait 2 atomes d'hydrogène de moins que l'autre et serait par suite plus oxydée.

Enfin, d'après les travaux plus récents de M. Weidel (1), ce bois contiendrait deux principes cristallisables, l'un incolore, le *santal*, auquel il attribue la formule $C^8 H^6 O^3$, et l'autre d'un beau rouge, la *santaline* $C^{14} H^{12} O^4$. Ces deux produits sont insolubles dans l'eau froide ou bouillante, peu solubles dans l'alcool ou l'éther, mais solubles dans les liqueurs alcalines, la santaline en rouge et le santal en jaune ; mais la solution de ce dernier rougit rapidement à l'air en s'oxydant, ce qui lui fait admettre une relation génétique entre ces deux composés.

Le santal est presque toujours employé sous forme de poudre fine. D'après M. Rave, on obtiendrait un extrait assez pur, en traitant à froid le bois de santal par l'acide sulfurique concentré qui carbonise la matière ligneuse et dissout le principe colorant, sans l'altérer. L'eau le précipite de sa solution, on lave le produit brut, on extrait la matière colorante par un alcali étendu et on la reprécipite, à l'état floconneux, par l'acide sulfurique étendu. On pourrait naturellement obtenir un extrait analogue, en traitant directement le bois de santal par des alcalis étendus, filtrant et précipitant par un acide.

Au bois de santal se rattachent encore différents bois, dont le principe colorant paraît être identique avec la santaline. Tels sont les bois de Barwood et de Camwood qui nous viennent de Sierra-Leone, en Afrique, d'où ils ont été importés, pour la première fois en Europe, par les Portugais, et les bois de Caliatour et de Madagascar dont l'emploi est encore plus restreint.

Teinture au bois de santal. — Le bois de santal est de tous les bois, celui qui, en teinture, fournit les nuances les plus solides. Il donne, avec les mordants d'étain et d'alumine, des rouges et, avec les sels de fer, des couleurs bru-

(1) *Moniteur scientifique*, 1870, p. 166.

nes. Ces nuances se rapprochent un peu de celles fournies par l'alizarine, mais sont moins vives et moins solides.

Pour les rouges, le mordant le plus employé est l'étain. Les cotons, convenablement débouillis, sont passés en oxymuriate d'étain à 3 ou 5° B, puis, sans rincer, en solution de carbonate de soude à 3° B. On lave, puis on teint en bain de santal monté à raison de 200 kilog. de bois de santal pour 100 kilog. de coton; on entre à froid, puis on monte peu à peu jusqu'à l'ébullition qu'il faut, vu la faible solubilité de la matière colorante, maintenir pendant environ une heure. Le coton prend ainsi une nuance rouge à laquelle on peut donner plus d'éclat en ajoutant au bain 2 kilog. de sel d'étain et continuant la teinture à l'ébullition, pendant encore environ une demi-heure. Il n'y a plus ensuite qu'à laver et faire sécher (*échantillon n°* 45). En additionnant le bain de teinture d'une petite quantité de carbonate de soude, la matière colorante se dissout plus facilement, la teinture s'effectue plus rapidement, mais les nuances sont violacées et moins vives que dans le cas précédent.

Un rouge semblable à celui fourni par les mordants d'étain peut être obtenu avec l'alumine. Le coton est passé en acétate d'alumine à 4 ou 5 degrés Baumé, puis en silicate de soude à 5 gr par litre, on lave et teint comme précédemment, avec ou sans addition de sel d'étain au bain de teinture.

Les rouges au santal, obtenus par l'une ou l'autre des méthodes précédentes, sont assez solides, ils résistent bien à l'air, aux acides et au savon, mais les solutions bouillantes de carbonate de soude les font virer au violet et le chlore les détruit rapidement.

Pour obtenir, avec le santal, des nuances grenat, il faut faire usage des mordants de fer. Le coton est passé en bain de pyrolignite de fer à 3° ou 4° B, puis dans une dissolution d'une matière astringente (tannin à 2 ou 3 grammes par litre, sumac, extrait de châtaignier, etc...). On lave et teint en bain de santal avec ou sans addition d'un peu de carbo-

nate de soude (*échantillon n°* 46). En ajoutant au pyrolignite de fer une proportion plus ou moins grande d'acétate d'alumine, les nuances obtenues prennent un ton d'autant plus rouge que la quantité de mordant d'alumine est plus considérable.

Les grenats au santal présentent, à l'égard des divers agents chimiques, la même résistance que les rouges. Les acides faibles et le savon sont sans action sur eux, mais les solutions alcalines bouillantes et surtout le chlore, les dégradent rapidement.

Bois jaune.

Le bois jaune est le bois d'un arbre de la famille des Urticées, le *morus tinctoria*, qui croît aux Indes, dans l'Amérique méridionale et aux Antilles. On en distingue dans le commerce plusieurs variétés, dénommées d'après leur lieu de provenance. Les meilleures qualités sont celles de Cuba, de Tampico et de Tuspan, puis viennent les bois jaunes de la Côte-Ferme, des Antilles, de Fernambouc et des Indes Orientales. Ces bois nous arrivent sous forme de grosses buches, généralement dépouillées de leur aubier. Les meilleures qualités sont les plus dures et celles qui, avec une belle couleur d'un jaune-brun, sont garancées à l'extérieur, c'est-à-dire sont marquées de nombreuses veines rougeâtres. Une teinte uniforme est toujours un indice d'une faible teneur en matière colorante. Les bois jaunes se trouvent dans le commerce, pour les usages de la teinture, sous forme d'extrait sec dit extrait de Cuba, ou d'extrait liquide à 30° Baumé.

Les matières colorantes du bois jaune ont été isolées, pour la première fois, par M. Chevreul, qui leur donna le nom de *morin blanc* et *morin jaune*.

En 1861, M. Wagner, considérant ces deux corps comme des acides, les désigna sous les noms d'acide *morique* et d'acide *morintannique* ou *maclurine*.

D'après MM. Hlasiwetz et Pfaundler, pour obtenir ces

deux composés, on traite, à deux ou trois reprises, du bois jaune en poudre par l'eau bouillante, on évapore à consistance sirupeuse et, après quelques jours, on obtient un dépôt cristallin qu'on lave rapidement à l'eau froide et qu'on exprime sous une presse. Le résidu est un mélange d'acide morique et d'acide morintannique combinés à de la chaux. On le traite alors par l'eau bouillante qui ne dissout que l'acide morintannique ; pour l'isoler, on évapore la liqueur et on le purifie par plusieurs cristallisations dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

Quant au résidu insoluble d'acide morique, on le décompose par de l'acide chlorhydrique faible, on le dissout dans l'alcool, on filtre et, en ajoutant à la liqueur deux fois son volume d'eau, on précipite l'acide morique en aiguilles jaunes.

L'acide *morintannique*, obtenu par la méthode précédente, se présente sous forme de cristaux jaune-pâle, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther : il fond à 200°. Ses solutions précipitent en noir verdâtre par le sulfate de fer et en jaune par l'acétate de plomb. Séché à 140°, sa formule est $C^{13}H^{10}O^{6}$. Sous l'influence d'une solution chaude d'alcali caustique, il se dédouble en phloroglucine et acide protocatéchique

$$C^{13}H^{10}O^{6} + H^{2}O = \underbrace{C^{6}H^{6}O^{3}}_{\text{phloroglucine}} + \underbrace{C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{aci : protocatéchique}}$$

Bouilli avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, il donne un liquide rouge intense qui passe ensuite au jaune vineux en se dédoublant en phloroglucine et machromine $C^{14}H^{10}O^{5}$. Celle-ci se dépose de ses solutions alcooliques en cristaux brillants que l'air ou les influences oxydantes transforment un une matière colorante bleue, qu'on peut facilement préparer en ajoutant, à une solution aqueuse d'acide morintannique, un excès de perchlorure de fer. Il se forme des flocons bleus qu'on recueille, lave à l'eau et sèche, et dont la composition correspond à la formule $C^{14}H^{8}O^{5}$.

D'après M. Delffs, l'acide morintannique ne serait que du morin impur mélangé à de la matière colorante.

Le *morin* ou acide *morique* est en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool. Sa formule est $C^{12}H^{10}O^{6}$.

Les alcalis, borates et phosphates alcalins, le dissolvent en jaune.

Le perchlorure de fer donne à sa solution alcoolique une teinte vert-olive. Il peut former des sels bien définis. Dissous dans l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique, il donne, par l'action de l'amalgame de sodium, un corps cristallisé d'un rouge pourpre, l'*ismorin* qui est isomérique avec l'acide morique.

D'après les grandes analogies que présentent, dans leurs propriétés, l'acide morique et la quercétine, Hlasiwetz considère cette dernière comme formée d'un mélange d'acide morique et d'acide quercétique.

$$\underbrace{C^{27}H^{18}O^{12}}_{\text{quercétine}} = \underbrace{C^{12}H^{8}O^{5}}_{\text{ac.: morique}} + \underbrace{C^{15}H^{10}O^{7}}_{\text{ac.: quercétique}}$$

Quercitron.

Le quercitron, dont on se sert en teinture, est l'écorce d'une grande espèce de chêne, le *quercus nigra* ou *tinctoria*, qui croît dans l'Amérique septentrionale, principalement en Pensylvanie, en Georgie, dans l'Etat de Maryland et la Caroline du Nord et du Sud.

On en distingue dans le commerce deux variétés: le quercitron de Philadelphie qui est le plus estimé et celui de Baltimore, qui est la sorte la plus inférieure.

Le quercitron est aujourd'hui livré au commerce, pour les besoins de la teinture, sous forme d'extrait solide, ou d'extrait liquide à 30° Baumé.

Ce fut M. Chevreul qui, le premier, reconnut que la matière tinctoriale du quercitron renfermait, outre un tannin particulier qui fut appelé acide *quercitannique*, un principe colorant jaune, le *quercitrin*.

D'après MM. C. Liebermann et S. Hamburger (1), on peut obtenir le quercitrin de la façon suivante : On fait bouillir au refrigérant ascendant, 1 partie d'écorce avec 5 à 6 parties d'alcool à 85°. Après six heures d'ébullition, on filtre, on distille la moitié de l'alcool et on ajoute, avec précaution, une certaine quantité de solution alcoolique d'acétate de plomb et un peu d'acide acétique pour précipiter les impuretés, on filtre, la solution alcoolique est débarassée du plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporée à sec, après filtration.

On purifie le produit obtenu par dissolution dans l'alcool, précipitation par l'eau et quatre ou cinq cristallisations dans l'eau bouillante.

Le quercitrin, ainsi obtenu, se présente sous forme d'aiguilles brillantes, jaunes, presqu'insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Sa formule est $C^{36}H^{38}O^{20}$.

Comme l'avait démontré M. Rigaud, et contrairement aux expériences plus récentes de M. Lœve (2), le quercitrin doit être considéré comme un glucoside. Sa solution, bouillie plusieurs heures avec de l'acide sulfurique très étendu, laisse déposer la quercétine, qui est la véritable matière colorante du quercitron, sous forme d'une poudre cristalline jaune-citron, répondant à la formule $C^{24}H^{16}O^{11}$, tandis qu'il reste en solution un sucre identique avec l'isodulcite. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{36}H^{38}O^{20}+3H^2O=2C^6H^{14}O^6+C^{24}H^{16}O^{11}$$

La quercétine est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool. Elle se dissout en jaune-orange dans les alcalis. Elle forme avec l'acide sulfurique un acide sulfoconjugué qui est une matière colorante.

(1) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 896.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 217.

D'après MM. Hlasiwetz et Pfaundler, elle donne naissance, par l'action de l'hydrate de potasse, à trois nouveaux corps : la phloroglucine, l'acide quercétique et la paradiscétine.

Enfin, d'après les recherches de MM. Liebermann et S. Hamburger, qui ont étudié de nombreux dérivés du quercitrin et de la quercétine, il résulte que la constitution de cette dernière peut être représentée par la formule

$$C^{24}H^{14}O^{9}(OH)^{2}$$

Quant au quercitrin sa formule devient alors :

$$C^{24}H^{11}O^{9}\left\langle\begin{matrix} O-C^{6}H^{12}O^{4} \\ O-C^{6}H^{12}O^{4}\end{matrix}\right\rangle O$$

Flavine. — On désigne sous ce nom du quercitrin impur préparé avec le quercitron ; on en trouve aujourd'hui dans le commerce des quantités considérables tant à l'état pâteux, qu'à l'état solide.

La quercétine est beaucoup moins soluble que le quercitrin, mais fournit des nuances plus belles et plus pures, et c'est sur cette propriété qu'est basée la fabrication de la flavine. Si l'on fait simplement bouillir du quercitron avec de l'acide sulfurique étendu, pendant quelques heures, on obtient une flavine contenant encore des matières ligneuses et représentant, vis-à-vis du quercitron, ce que la garancine est à la garance. Si l'on traite au contraire le quercitron d'abord par une lessive alcaline qui dissout le quercitrin et, si après avoir filtré et rendu le liquide fortement acide par l'acide sulfurique, on fait bouillir quelques heures, qu'on jette le produit sur des filtres et le lave, on obtient la flavine pure qui se trouve dans le commerce, soit sous forme de pâte, soit solide, soit en poudre.

Gaude.

La gaude ou vaude (*réséda lutéola*), est une plante herba-

cée de 1^m à $1^m,30$ de hauteur. Elle croît spontanément en France et dans presque toute l'Europe. Semée au printemps, on peut la récolter à l'automne ou l'année suivante. Lorsqu'elle est mûre, on l'arrache et, après l'avoir fait sécher, on la met en bottes. La meilleure est celle dont les tiges sont les plus déliées, car ce sont surtout les parties supérieures du végétal et spécialement les enveloppes des graines qui renferment le plus de matière colorante.

La gaude peut se conserver très longtemps, pourvu qu'on la maintienne à l'abri de l'humidité.

Elle donne, sur coton, des jaunes solides, mais malgré cela, elle n'est plus guère employée, le quercitron et la flavine l'ayant remplacée dans presque toutes ses applications.

Le principe colorant de la gaude ou *lutéoline* a été isolé par M. Chevreul.

MM. Schützenberger et Paraf ont indiqué le procédé suivant pour sa préparation (1). Il est fondé sur la propriété que possède ce corps de se dissoudre, en quantité notable, dans l'eau surchauffée à 250°, et de cristalliser, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles jaunes. On commence par épuiser la gaude, hachée en menus morceaux, par l'alcool bouillant, dans un appareil de déplacement. La solution concentrée est précipitée par l'eau, et donne d'abondants flocons d'un vert jaunâtre sale. Le précipité est introduit avec de l'eau dans un tube scellé, qu'on chauffe pendant vingt minutes à 250°. Après le refroidissement, on trouve les parois du tube tapissées de jolies aiguilles jaune d'or.

La lutéoline est à peine soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, elle se dissout dans l'alcool et l'éther. Ses solutions, sous les influences oxydantes, prennent une teinte d'un beau jaune.

Elle n'est pas décomposée à l'ébullition par l'acide

(1) Schützenberger. *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 457, et *Comptes-rendus*, 1861, janvier et février.

sulfurique étendu, ce qui prouve que ce n'est pas un glucoside.

D'après Moldenhauer, sa formule serait $C^{20}H^{14}O^{8}$; M. Hlasiwetz de son côté lui attribue la composition $C^{15}H^{10}O^{6}$; enfin, d'après MM. Schützenberger et Paraf, elle aurait pour formule $C^{12}H^{8}O^{5}$ et serait un isomère du morin dont elle se rapproche par ses propriétés.

Teinture en bois jaune, quercitron ou gaude. — Ces trois matières colorantes fournissent, en teinture, des nuances sensiblement identiques ; leur mode d'emploi est le même et ce n'est qu'une longue pratique qui peut justifier la préférence donnée à telle substance plutôt qu'à telle autre, dans un cas donné.

Le bois jaune, le quercitron et la gaude donnent, sur le coton mordançé en acétate d'alumine fixé en silicate de soude à 5 ou 10 grammes par litre, des nuances jaunes qu'une addition d'acétate de cuivre, dans le bain de teinture, transforme en une nuance plus orangée (*échantillons n*os 43 et 44).

Avec le pyrolignite de fer, fixé également en silicate de soude, on obtient des nuances jaune-olive, réséda ou gris-jaunâtre, plus ou moins foncées, suivant la concentration du mordant. La présence d'acétate de cuivre dans le bain de teinture rend ces nuances plus jaunâtres.

Avec un mélange de mordant d'alumine et de fer, on réalise des tons réséda plus ou moins jaunes, selon les proportions relatives des deux mordants.

Enfin, avec les mordants de chrome, on obtient des jaunes olivâtres et, avec les mordants d'étain, des jaunes plus ou moins orangés analogues à ceux fournis par l'alumine.

Quelquefois, on ajoute au bain de teinture une certaine quantité de gélatine dans le but de précipiter le tannin et de rendre les nuances plus pures ; mais cette addition doit être faite avec beaucoup de ménagement, pour éviter de précipiter en même temps une partie de la matière colorante.

Comme toutes les couleurs au bois, les nuances, fournies par le quercitron, le bois jaune ou la gaude sont peu solides et s'altèrent au savon, à l'air et à la lumière.

Ces mêmes matières colorantes sont encore employées pour obtenir des verts.

Ainsi, du coton, mordançé en alumine et teint en bain de quercitron ou de bois jaune et de campêche, donne, surtout si l'on a eu soin d'ajouter au bain de teinture une certaine quantité d'acétate de cuivre, des verts très foncés dont on peut varier la nuance, suivant les proportions de quercitron et de campêche employées.

Ces verts sont peu solides, mais on peut en obtenir de plus résistants, qu'on a même désignés sous le nom de verts grand teint, par l'association du jaune au bleu d'indigo.

On donne d'abord un pied de bleu de cuve, on avive comme à l'ordinaire, puis on mordançe le coton en acétate d'alumine à 5° B auquel on peut ajouter un peu de sel d'étain, on fixe le mordant par un passage en silicate de soude à 5 grammes par litre, on lave et on teint en quercitron, bois-jaune ou gaude.

Cachou.

On a, pendant longtemps, ignoré l'origine et la nature du cachou, ainsi que l'indique le nom de *terra japonica*, sous lequel il était désigné. On sait aujourd'hui que c'est un extrait préparé avec la partie centrale du bois et les fruits d'une espèce d'acacia qui croît aux Indes.

On dépouille l'arbre de son aubier blanc; la partie interne, découpée en menus fragments, est bouillie avec de l'eau dans des vases en terre et le liquide est concentré à feu nu, la matière est ensuite coulée sur des feuilles ou sur la terre, séchée à l'air, puis coupée en pains volumineux.

Un autre extrait est également préparé avec les feuilles de l'*uncaria gambir*, arbrisseau de la famille des *rubiacées*; enfin la *noix d'arec* ou fruit du *palmier aréquier* fournit aussi

une troisième variété de cachou, mais qui n'est employé que dans l'Inde.

On distingue dans le commerce trois variétés de cachou.

Le *cachou brun coulé sur feuilles* ; il nous arrive en masses compactes de 40 à 45 kilogrammes, encore recouvertes de feuilles et emballées, soit dans des caisses, soit dans des sacs. C'est le plus estimé. Il est brun-rougeâtre foncé, sa cassure est brillante, il est presqu'entièrement soluble dans l'eau et donne une solution fortement colorée en brun.

Le *cachou jaune massé* ; il est en pains du poids de 80 à 100 kilogrammes, ayant la forme de parallélipipèdes, emballés dans une natte. Sa nuance est intermédiaire entre celle du cachou brun et celle du cachou jaune.

Le *cachou cubique* ou *cachou jaune* ; il nous vient en petits pains cubiques de 3 à 4 centimètres de côté, bruns extérieurement, d'un jaune vif à l'intérieur, renfermés dans des paniers, de forme arrondie, du poids de 50 kilogrammes. Il est très léger, sa cassure est matte et terne. Il est un peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau bouillante.

Principes immédiats du cachou. — Quelque soit leur provenance, les différents cachous du commerce présentent sensiblement la même composition qualitative. On y trouve deux principes définis, la catéchine et l'acide cachoutannique, mélangés à des proportions variables de matières brunes, résultant d'une altération des produits précédents et de matières extractives.

Catéchine ou acide catéchique. — D'après M. Ch. Etti (1), pour extraire la catéchine, on dissout le cachou dans huit fois son poids d'eau, on filtre la solution bouillante et on l'abandonne au froid pendant quelques jours. La catéchine se dépose, souillée d'acide cachoutannique ; on la dissout dans de l'alcool très faible après l'avoir bien égouttée, on filtre la solution et on l'agite avec de l'éther aussi longtemps

(1) *Société chimique*, t. XXIX, p. 464.

que celui-ci enlève de la catéchine. La solution éthérée laisse, par la distillation, un résidu épais qu'on redissout dans l'eau bouillante ; par le repos, la catéchine se dépose à peu près incolore. Une nouvelle dissolution dans l'eau bouillante la fournit en petites aiguilles tout-à-fait incolores. L'eau-mère laisse un résidu jaunâtre qui, ainsi que l'a montré M. Loewe, est de la quercétine.

D'après M. Auguste Guérout (1), on peut avantageusement préparer la catéchine en épuisant, par l'éther anhydre, du cachou finement pulvérisé et desséché à 100°. En filtrant la solution et évaporant l'éther au bain-marie, il reste un liquide pâteux qui, abandonné à l'air pendant quelques jours, absorbe l'humidité et se transforme en une masse cristalline de catéchine pure.

La catéchine se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, blanches, à reflets soyeux. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution précipite l'albumine, mais non la gélatine. Fondue avec de l'hydrate de potasse elle se dédouble, d'après M. Gautier, en acide protocatéchique, phloroglucine et acide formique. En présence des alcalis, elle absorbe rapidement l'oxygène de l'air en donnant naissance à des produits bruns mal définis ; les corps oxydants, tels que le bichromate de potassium, l'acide nitrique étendu, agissent d'une façon analogue, et c'est sur ce principe que repose son emploi en teinture.

D'après MM. Ch. Etti et Hlasiwetz, la catéchine, séchée dans le vide ou vers 80 à 90°, aurait pour formule $C^{19}H^{18}O^{8}$ et, d'après Loewe, $C^{15}H^{14}O^{7}$. Mais, d'après M. Gautier (2), les catéchines extraites des divers cachous du commerce, tout en possédant des propriétés générales analogues, présenteraient des compositions centésimales différentes.

(1) *Traité de la teinture*, de Crace-Calvert (note), p. 36.
(2) *Société chimique*, t. XXX, p. 567.

Catéchine du cachou brun		$C^{42}H^{36}O^{16}$	fondant	à 140°.
— du cachou jaune		$C^{42}H^{36}O^{16}$	—	à 188-190.
— divers		$C^{40}H^{36}O^{16}$		
Gambir.	A.	$C^{40}H^{38}O^{16}$	—	à 204-205.
	B.	$C^{42}H^{38}O^{16}$	—	à 176-177.
	C.	$C^{40}H^{38}O^{16}$	—	à 163.

Sous l'influence de la chaleur, la catéchine perd une ou plusieurs molécules d'eau, et, doublant sa molécule, donne naissance à une série d'anhydrides dont le premier a été reconnu, par MM. Loewe et Etti, comme étant identique à l'acide cachoutannique (1).

Acide cachoutannique. — D'après M. Ch. Etti, on peut retirer aisément l'acide cachoutannique des eaux-mères faiblement alcooliques d'où l'éther a enlevé la catéchine, on chasse l'alcool et l'éther par distillation et l'acide cachoutannique se dépose sous forme d'un précipité rouge. On le purifie des matières minérales qui l'accompagnent en le dissolvant dans un peu d'alcool faible, ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau, puis, après quelques heures de contact, on précipite par l'eau.

L'acide cachoutannique est en fragments gommeux d'un rouge-clair. Sa composition correspond à celle d'un anhydride de la catéchine. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, les acides le précipitent de sa solution aqueuse. Il est insoluble dans l'éther. Ses solutions précipitent l'albumine et la gélatine ; avec les sels ferriques, elles donnent un précipité verdâtre ; exposées à l'air, elles prennent une teinte rougeâtre, et, en présence des alcalis, cette altération est très rapide.

Essai du cachou. — Le cachou, en raison de l'aspect sous lequel il se présente dans le commerce, c'est-à-dire sous forme d'extrait solide, est sujet à d'assez nombreuses falsifications.

Un bon cachou, légèrement chauffé avec l'haleine, doit pouvoir céder un peu sous la pression du doigt ; il doit, en

(1) *Société chimique*, t. XXIII, p. 132 et XXIX, p. 464.

outre, rester brillant ; s'il devient terne, c'est qu'il est brûlé.

Les substances par lesquelles il est le plus souvent adultéré sont les matières minérales, l'amidon, les matières astringentes et le sang.

Les matières minérales étrangères, sable, ocre, argile, etc..., se reconnaissent aisément par une simple incinération dans une capsule de platine ; si le cachou est pur, il ne doit pas donner plus de 4 à 5 0/0 de cendres. Si le nombre trouvé est plus fort, il est toujours facile de reconnaître la nature de la fraude par l'analyse du résidu calciné.

Pour rechercher l'amidon, on épuise une certaine quantité de cachou par l'alcool, le résidu insoluble est repris par l'eau, on laisse poser et, à la liqueur surnageante, on ajoute, après son refroidissement, un peu d'iode qui, s'il y a de l'amidon, donne aussitôt une coloration bleue caractéristique.

Pour constater la présence des matières astringentes, on traite par l'eau froide une certaine quantité de cachou pulvérisé, on filtre et, à la liqueur filtrée, on ajoute un peu d'une solution de chlorure ferrique qui fait virer au noir la teinte verte que donne, dans ces conditions, le cachou pur.

Le sang se reconnaît en faisant bouillir le cachou avec de l'alcool ; on filtre et le résidu séché est chauffé dans un tube ; s'il se produit des vapeurs ammoniacales, faciles à constater à l'odeur ou avec du papier de tournesol, c'est que le cachou renferme du sang.

On peut encore constater la pureté d'un cachou en le chauffant dans une capsule à 100° ; s'il est pur, il doit fondre, devenir transparent et ne perdre, par l'action de la chaleur, que 4 à 5 0/0 de son poids.

Enfin, un bon cachou, épuisé par l'éther, doit abandonner à ce véhicule environ 53 0/0 de son poids. Mais, dans tous les cas, il faudra toujours faire, sur l'échantillon suspect, un essai par voie de teinture, comparativement à un cachou type, la comparaison des nuances obtenues fournira un renseignement utile pour en apprécier la valeur.

TEINTURE EN CACHOU. — Le cachou est employé en teinture pour produire une grande variété de nuances brunes, dont on peut encore augmenter le nombre en utilisant l'un ou l'autre des deux principes immédiats qu'il renferme, la catéchine ou l'acide cachoutannique.

La méthode employée pour teindre au moyen de la catéchine seule est des plus simples : il suffit d'imprégner le coton de la dissolution de ce corps et de le soumettre ensuite à une oxydation convenable pour déterminer la fixation de la matière colorable, par suite de sa transformation en matières brunes insolubles, dont on peut varier la nuance par l'emploi de mordants appropriés.

Ainsi, du coton, passé en bain chaud de catéchine, puis abandonné à l'air et lavé, prend une teinte jaune-brun d'autant plus foncée que son exposition à l'air a été plus prolongée ; mais ce procédé est peu pratique, car ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que l'oxydation de la catéchine est complète, et, en outre, les teintures réalisées par cette méthode sont toujours inégales, l'oxydation, sous l'influence de l'air, ne pouvant s'effectuer uniformément dans toute l'épaisseur de l'écheveau. Aussi est-il préférable de déterminer l'oxydation complète et immédiate du principe colorable par un passage en bain tiède de bichromate de potasse dans lequel le coton acquiert presqu'aussitôt une nuance brun-rouge. Avec les mordants d'alumine, la nuance, après le passage en bichromate, est à peu près la même, mais plus foncée ; avec les mordants de fer, on obtient des bruns grisâtres ; avec les mordants de chrome, des bruns moins rouges qu'avec l'alumine. Toutes les nuances fournies par la catéchine sont très pures et plus belles que celles obtenues avec le cachou. Il est facile de les réaliser en grand en soumettant le cachou du commerce, réduit en poudre, à des lavages à l'eau froide ; l'acide cachoutannique se trouve éliminé et le résidu insoluble, formé en grande partie de catéchine, peut être utilisé pour monter les bains de teinture.

Quant à la partie soluble, formée d'acide cachoutannique, elle permet d'obtenir toute une autre série de nuances tirant sur le gris, mais à la condition d'opérer sur coton mordançé. Avec les mordants d'alumine, on obtient des nuances jaunes grisâtres ou chamois, avec les mordants de fer, des bruns grisâtres foncés, avec les mordants de chrome, des jaunes brunâtres ; toutes ces nuances sont rehaussées par un passage en bichromate de potasse.

Si au lieu d'employer du cachou lavé à l'eau froide et de faire usage, soit de la partie soluble, soit de la partie insoluble, on se sert de décoctions de cachou n'ayant subi aucun traitement préalable, les nuances auxquelles on arrive, surtout si le coton n'a pas été mordancé, se rapprochent beaucoup de celles données par la catéchine, mais sont moins pures, ce sont des tons variant du brun rouge au brun grisâtre.

Enfin, suivant que l'on fait usage, soit de cachou brun, soit de cachou jaune, les nuances sont encore différentes, celles fournies par le cachou brun étant toujours plus rouges que celles fournies par le cachou jaune.

Malgré les avantages que pourrait présenter, dans la pratique, le lavage à l'eau froide du cachou destiné à la teinture, ce n'est qu'accidentellement qu'on y a recours, et le procédé le plus usité pour produire les bruns cachou, si employés aujourd'hui, est le suivant :

Les cotons, sans aucun mordançage, sont passés dans un bain de cachou préparé en faisant dissoudre à chaud, pour 10 kilogrammes de coton, de 1 à 2 kilogrammes de cachou brun dans 100 litres d'eau ; on manœuvre les écheveaux dans ce bain pendant environ une heure, on les laisse ensuite refroidir à l'air pendant une heure ou deux, puis on développe la nuance par un passage, à la température de 50 à 60°, pendant une demi-heure, dans un bain de bichromate de potasse à un ou deux grammes par litre. Ils acquièrent presqu'aussitôt dans ce bain une teinte brune et il n'y a plus qu'à les soumettre à un lavage à l'eau courante (*échantillon n°* 47).

Nous avons vu précédemment qu'on pouvait faire varier la nuance propre du cachou en faisant usage de cotons préalablement mordançés en alumine ou en fer; mais, en général, on préfère arriver au même résultat par une modification apportée au bain de teinture. Ainsi, pour obtenir des tons plus rouges, ou plus jaunes, on peut ajouter au bain de cachou une certaine quantité d'extrait de bois rouge, ou de bois jaune, ou de quercitron, dont les effets sont surtout sensibles sur coton mordançé en alumine (*échantillon n°* 49) ; avec les mordants de fer, les nuances sont les mêmes, mais rabattues de noir. Enfin, en introduisant dans le bain de teinture du sulfate de cuivre ou mieux de l'acétate de cuivre, dans la proportion de 100 à 200 grammes par kilogrammes de cachou, on obtient, surtout après passage en bain de bichromate de potasse, des couleurs bois tirant sur le rouge, plus intenses qu'avec le cachou seul, surtout si l'on fait usage d'acétate de cuivre dont le rôle est de déterminer l'oxydation et, par suite, la fixation d'une plus forte proportion de catéchine (*échantillon n°* 48).

On peut donc, comme on le voit, modifier presqu'à l'infini les nuances fournies par le cachou et obtenir tous les tons bruns ou couleur bois depuis les plus rouges jusqu'aux plus jaunes, ainsi que des teintes grisâtres ou gris marron, dont il est facile de faire varier l'intensité suivant les proportions de cachou employé.

Teinture des cotons bruts. — Les nuances fournies par le cachou pouvant, en général, résister à l'action du foulon, sont très employées pour la teinture des cotons bruts destinés à la draperie. Les procédés usités sont les mêmes que ceux dont on fait usage pour la teinture des cotons en écheveaux et ont toujours pour base l'oxydation et, par suite, la fixation, au moyen du bichromate de potasse, de la matière colorante du cachou, employé, soit seul, soit plus généralement en mélange avec les extraits de bois rouge, de bois jaune ou de campêche (*échantillons n^os* 62, 63 et 64).

Pour les nuances brunes, on peut employer, pour 100 kilogrammes de coton, une décoction de 20 kilogrammes de cachou et de 4 kilogrammes d'extrait de bois jaune; on plonge à froid le coton dans ce bain, on le relève, on ajoute 5 kilogrammes de sulfate de fer et 2 kilogrammes de sulfate de cuivre, on rabat le coton dans ce bain, puis, après l'avoir bien égoutté, on détermine l'oxydation de la couleur par un passage, à 70°, dans une solution de 2 kilogrammes 500 de bichromate de potasse. On lave et fait sécher. Pour obtenir des nuances bois, on supprime l'emploi du sulfate de fer. Le coton est d'abord mis à tremper pendant environ six heures dans une décoction, pour 100 kilogrammes de coton, de 40 kilogrammes de cachou et 15 kilogrammes de bois jaune, on le relève, on ajoute au bain 3 kilogrammes de sulfate de cuivre, on y plonge de nouveau le coton, on le met égoutter et on termine, comme précédemment, par un passage en bichromate de potasse à la température de 60 à 70 degrés.

Enfin, pour les nuances plus claires, il suffit de diminuer les proportions employées de matières colorantes et de supprimer l'emploi du sulfate de cuivre.

Les teintures, fournies par le cachou, sont remarquables par leur solidité et resistent au savon, aux alcalis et au chlore.

Cachou de Laval. — (Sulfures organiques)

En 1873, MM. Croissant et Louis Bretonnière, de Laval (Mayenne), prenaient un brevet pour la transformation de diverses matières organiques en produits tinctoriaux, par l'action du sulfure de sodium à haute température. Dans un rapport à la Société industrielle de Mulhouse (1), ils décrivaient les procédés qu'ils employaient pour obtenir ces ma-

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1874, p. 465.

tières tinctoriales, auxquelles ils avaient donné le nom de *sulfures organiques*, qui, deux ans plus tard, étaient livrées au commerce sous le nom de *cachou de Laval*. Les matières organiques les plus diverses sont employées dans cette fabrication, telles sont : le son de froment, l'humus des vieux chênes, la sciure de bois, l'aloès, les extraits de bois de teinture, etc. Il suffit de les mélanger avec deux ou trois fois leur poids de lessive de soude, additionnée de fleur de soufre, de façon à en former une pâte homogène qu'on fait chauffer à 200 ou 300°. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et, après la dessication de la masse, on obtient un produit noir, friable, poreux, qui est aujourd'hui livré au commerce dans des boîtes en fer-blanc soudées, qu'on doit avoir soin de maintenir toujours bien fermées, par suite de la grande altérabilité de la matière à l'air. Celle-ci se dissout très facilement dans l'eau, qu'elle colore en vert. Le bain est fortement alcalin et les acides en précipitent la matière colorante en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Nous empruntons au mémoire de M. Glanzmann (1) les renseignements suivants sur la teinture du coton par l'emploi des sulfures organiques.

Cette teinture s'effectue avec une grande facilité ; pour teindre, il suffit de plonger le coton, pendant quelques minutes, dans une dissolution de la matière colorante et de le laver ensuite ou de le passer dans un bain fixateur, afin de modifier convenablement la couleur.

Les manipulations, et surtout les moyens d'obtenir une nuance donnée, diffèrent cependant notablement des procédés en usage pour les teintures ordinaires. Ainsi, chaque nuance ne dépend pas tant de la quantité de matière colorante dissoute dans le bain de teinture, que de sa concentration, attendu que le coton par lui-même attire peu cette matière colorante ; il s'imbibe du bain de teinture

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1876, p. 66.

et donne une nuance exactement en rapport avec sa concentration.

Ces matières colorantes n'ont pas besoin de mordants ; fortement retenues par le contact intime avec la fibre, leur fixation se complète, soit par un passage en bichromate de potasse et en carbonate de soude, comme les inventeurs l'indiquent, soit dans une dissolution d'un sel métallique ou d'un acide minéral faible. Ce dernier moyen permet de varier les nuances à l'infini, car chaque sel et chaque acide produisent un ton différent et caractéristique.

La teinture se fait, à la température de 75°, en manœuvrant le coton, pendant quinze minutes, dans un bain renfermant de 1 à 50 grammes de sulfure organique par litre d'eau, suivant la nuance que l'on veut obtenir, puis lavant et séchant (*échantillon n°* 50). Lorsqu'on veut modifier la teinte naturelle de la teinture, il suffit, au sortir du bain, de passer le coton dans une solution tiède d'acide à 2° B ou une solution métallique à 5/1000, puis laver et sécher.

Le bichromate de potasse produit le gris le plus foncé, l'acétate de plomb, l'acide sulfurique et les sulfates de fer et de cuivre, donnent des gris bleuâtres. Le plus beau est le gris au sulfate de cuivre et on peut se servir de la nuance ainsi obtenue comme pied sous bleu clair d'indigo pour produire un bleu foncé.

L'acide nitrique fait virer la teinte au gris-jaune et le nitrate de fer à la nuance chamois.

Enfin, les sulfures oganiques peuvent encore être combinés avec des matières colorantes naturelles se dissolvant dans un alcali, par exemple le cachou et le rocou.

D'après M. Glanzmann, le bain de teinture peut être composé comme suit :

20gr. cachou brun
10cc soude caustique à 25° B
500cc eau.

Dissoudre le cachou et ajouter

10gr. sulfure organique.

Dissoudre, mettre le tout à 1000cc avec de l'eau et filtrer. On teint dans ce bain à 75° pendant 15 minutes, puis on passe le coton en bichromate de potasse à 5/1000, ou en acide nitrique à 2° B.

On obtient ainsi des teintes bronzes, foncées et vives, bien plus agréables qu'une couleur au cachou seul.

Si l'on fait usage de rocou, le bain pourra être monté de la façon suivante :

15gr. rocou en pâte
20cc soude caustique à 25° B
30cc eau.

Chauffer pour dissoudre et ajouter

500cc eau.
10gr. sulfure organique.

Dissoudre, mettre le tout à 1000cc avec de l'eau, filtrer, teindre à 75° pendant 15 minutes, puis passer en sulfate de cuivre à 5/1000, nitrate de fer à 2° B ou acide nitrique à 2° B.

Les nuances, ainsi obtenues, sont assez belles, surtout celle passée en acide nitrique faible qui a pris une teinte rougeatre, corsée et d'une grande vivacité.

Rocou.

Le rocou se prépare avec la pulpe des graines du *rocouyer* (*bixa orellana*), arbrisseau de 4 à 5 mètres de hauteur, qui croît dans l'Amérique du Sud, à la Guyanne et aux Antilles. Le fruit est une capsule bivalve ; lorsqu'il est mûr, on en sépare les graines que l'on broie sous l'eau dans des baquets avec des pilons et qu'on abandonne ensuite à la fermentation. Au bout de quinze ou vingt jours, on jette le tout sur des toiles grossières et le liquide filtré ne tarde pas à laisser déposer sa matière colorante. On soutire l'eau qui surnage et le résidu est évaporé dans des chaudières à con-

sistance convenable pour en former des pains, qu'on enveloppe avec des feuilles et qu'on entasse ensuite dans d'anciennes barriques à vin pour l'expédier en Europe. Il nous arrive sous forme d'une pâte rougeâtre, de consistance butyreuse, dans laquelle on admet l'existence d'une proportion de 4 0/0 de feuilles. Le meilleur rocou vient de Cayenne, c'est aussi de ce pays qu'il en est importé en France les plus grandes quantités, le reste est fourni par la Guadeloupe.

En 1848, M. Dumontel introduisit à Cayenne quelques perfectionnements dans la fabrication du rocou. Son procédé consiste à laver les graines à l'eau, sans les écraser, au lieu de les soumettre à la fermentation. Le produit obtenu, qui porte le nom de *bixine*, vaut, en teinture, cinq ou six fois la pâte ordinaire, il donne des nuances plus pures et est expédié en Europe sous forme de tablettes, d'une belle couleur rouge à l'intérieur.

Le rocou renferme deux principes colorants qui ont été étudiés par MM. Chevreul, Kerndt. Picard, Bolley, Mylius et Stein, l'un soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, auquel on a donné le nom d'*orelline*, susceptible de teindre en jaune le coton mordançé en alumine, l'autre insoluble dans l'eau, la *bixine*, qui est la véritable matière colorante du rocou. M. Etti (1) est arrivé à obtenir la bixine à l'état cristallin en décomposant par un acide sa combinaison sodique, qu'on obtient facilement, à l'état cristallisé, en faisant digérer le rocou du commerce avec de l'alcool additionné de carbonate de soude. Cet auteur admet en outre l'existence d'une seconde matière incristallisable, la *bixine amorphe*, et d'une substance résineuse rouge-foncé.

La bixine cristallise en lames rouges, microscopiques, fusibles à 175-176 degrés, elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, peu dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone et l'acide acétique. Sa formule est

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 738.

$C^{28}H^{34}O^{5}$. Elle est facilement soluble dans les liqueurs alcalines. Ses sels de potasse ou de soude se transforment à l'air, en augmentant de poids, en combinaisons de la bixine amorphe qui, d'après M. Étti, serait un produit d'oxydation de la bixine cristallisée.

Essai du rocou. — Le rocou en pâte du commerce est souvent falsifié par des substances minérales rouges, telles que les ocres, le colcothar, la brique pilée. Pour en faire l'essai, on en prend une quantité déterminée que l'on fait sécher, à 100°, dans une capsule de platine, la perte de poids donne la proportion d'eau qu'il renferme ; le résidu est ensuite calciné et pesé et, si le rocou est pur, il ne doit pas laisser plus de 8 à 12 0/0 de cendres.

Le rocou peut aussi renfermer des matières amylacées qu'il est facile de reconnaître au microscope.

Mais, pour apprécier sa richesse en matière colorante, il est préférable d'avoir recours à un essai de teinture fait, comparativement, avec un échantillon type.

A cet effet on monte deux bains, l'un avec du rocou type et l'autre avec le rocou à essayer, dans la proportion de 5 grammes de rocou desséché, 18 grammes de carbonate de soude et 400 grammes d'eau pure, on fait bouillir ces bains, et on y plonge 12 grammes de coton en écheveaux.

La teinture terminée, en avive la couleur par un passage en bain faible d'acide acétique et la comparaison des nuances ainsi obtenues, permet de juger de la richesse relative des deux échantillons.

On peut aussi apprécier la valeur d'un rocou à l'aide du colorimètre. Pour cela on fait macérer $0^{gr}.,5$ de produit desséché, dans 50^{cc} d'alcool. Après douze heures de contact, on décante la liqueur surnageante qu'on remplace par une égale quantité d'alcool. Après six ou sept traitements semblables, l'épuisement de la matière est complet. On répète les mêmes opérations sur un rocou pris comme type et il n'y a plus qu'à comparer au colorimètre les nuances des deux solutions alcooliques.

Teinture en rocou. — Le rocou donne, en teinture, des nuances aurore ou orange ; elles résistent bien au savon, aux acides et même au chlore, mais s'altèrent assez rapidement à l'air et à la lumière.

Pour préparer le bain de teinture, il faut, pour dissoudre la bixine, faire bouillir le rocou quelque temps avec une solution étendue de carbonate de soude. Vu la faible proportion de matière colorante que renferme le rocou du commerce, il faut en employer de 30 à 40 kilog. par 100 kilog. de coton. On passe les écheveaux dans le bain ainsi préparé pendant un quart d'heure ou une demi-heure, on tord et, sans laver, on leur donne, pour fixer la matière colorante sur la fibre, un bain d'acide sulfurique faible à 1/2 degré Baumé. La bixine est ainsi précipitée sur le coton qui acquiert une belle nuance jaune-orange. Si, au lieu de rocou, on fait usage de bixine commerciale, les nuances sont les mêmes, mais plus pures et plus brillantes. Au lieu de passer, après teinture, en bain d'acide sulfurique faible, on peut encore, après avoir relevé le coton, ajouter au bain une quantité d'acide sulfurique suffisante pour le rendre légèrement acide, et y plonger de nouveau les écheveaux pour achever de fixer la couleur.

Enfin, on arrive encore à de très bons résultats en neutralisant de suite par de l'acide sulfurique, aussi exactement que possible, la solution alcaline de rocou, de façon que la matière colorante, sans être précipitée, soit pourtant prête à se fixer sur le coton, qu'il n'y a plus qu'à laver légèrement et faire sécher.

Pour obtenir des tons plus orangés, on peut faire usage de coton préalablement mordançé à l'étain. Quant aux mordants d'alumine et de fer, ils ne modifient pas sensiblement les nuances obtenues sans mordant.

Le rocou est peu employé en teinture, surtout depuis l'emploi des couleurs d'aniline, on ne s'en sert que pour donner un pied aux cotons destinés à la teinture en bleu de cuve ou encore pour modifier ou rehausser diverses teintu-

res obtenues avec d'autres matières colorantes, telles que les jaunes au bois, le safranum ou les couleurs rouille ou chamois fournies par l'oxyde de fer.

Safranum ou Carthame.

Le *Safranum*, *Carthame* ou *Saflor* du commerce, est la fleur d'une sorte de chardon, le *Carthamus tinctorius*, plante annuelle, originaire du Levant et de l'Egypte, que l'on cultive aujourd'hui dans diverses contrées de l'Europe, dans l'Amérique du Sud, l'Inde et la Chine.

On en distingue dans le commerce cinq espèces principales : le safranum de l'Inde, qui est le plus riche en principes colorants, le safranum de Perse, le safranum d'Espagne, le safranum d'Egypte et le safranum de Batavia.

Le safranum nous arrive sous forme de galettes aplaties, obtenues, dans les pays de production, en lavant d'abord les fleurs à l'eau, après les avoir exprimées, les comprimant sous des presses et faisant sécher à l'ombre les tourteaux ainsi obtenus.

Le safranum de bonne qualité doit être d'une nuance rouge-brun, vive et uniforme. Avant d'en faire usage, on le broie sous des meules de façon à le diviser et faciliter ainsi la dissolution de la matière colorante.

Comme l'a démontré Dufour en 1804, les fleurs de carthame renferment trois matières colorantes : deux jaunes, dont l'une est soluble dans l'eau et l'autre insoluble, qui, en teinture, n'ont qu'un rôle nul ou plutôt nuisible, et une matière colorante rouge, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les liqueurs alcalines, et à laquelle M. Dœberciner a donné le nom d'acide carthamique ou carthamine.

L'acide carthamique est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'ébullition, avec l'eau ou l'alcool, le modifie. Ses caractères sont franchement acides. Les carthamates alcalins sont très solubles dans l'eau. Les acides en précipitent de l'acide carthamique.

Les extraits de carthame, dont M. Jaeger de Barmen a été l'un des premiers fabricants, et qui, à un moment, avaient acquis une certaine importance, étaient obtenus par la méthode suivante : On faisait macérer le carthame dans une solution de carbonate de soude cristallisé à 15 0/0, et, dans la liqueur décantée et éclaircie, on plongeait de l'ouate de coton, sur laquelle on précipitait la matière colorante en acidulant le bain avec de l'acide acétique, ou citrique, ou de l'alun. Le coton ainsi teint était lavé, puis soumis à l'action d'une lessive alcaline qui le dépouillait de sa couleur, qu'on n'avait plus qu'à précipiter par un acide. On filtrait et on conservait la matière colorante à l'état de pâte ou de liquide épais d'une belle couleur rouge.

Teinture en safranum. — L'emploi du safranum a perdu aujourd'hui toute son importance en teinture, où il a été remplacé par la safranine et l'éosine. On ne s'en sert plus que dans la teinture du cordonnet, auquel il communique une jolie nuance qu'on n'a pu encore imiter complétement avec les couleurs d'aniline. Cette nuance présente surtout l'avantage de résister aux opérations de l'apprêtage, qui altèrent les couleurs produites par l'éosine ou la safranine.

La teinture est des plus simples, par la propriété que possède la carthamine de pouvoir se fixer sans mordant.

Pour monter le bain de teinture, on fait d'abord macérer à froid le carthame dans une solution de carbonate de soude cristallisé à 15 0/0, et la liqueur claire est décantée dans le bain que l'on acidule légèrement avec de l'acide acétique ou une solution d'alun. On est averti de la saturation par la nuance rose que prend le liquide. On y plonge le coton, sur lequel la matière colorante se fixe, et il n'y a plus qu'à laver à l'eau froide ou dans de l'eau légèrement acidulée d'acide acétique, qui avive la nuance.

En faisant usage de cotons préalablement teints en rocou, on obtient des nuances écarlates.

Les roses safranum ne présentent aucune solidité et sont

très rapidement détruits par les acides, les alcalis et même l'air et la lumière.

Ericine (1).

L'éricine, que MM. Savigny et Collineau extraient du bois jeune de divers peupliers ainsi que des parties ligneuses de la bruyère (*erica vulgaris*), est destinée, d'après ces auteurs, à remplacer les extraits de bois jaune. Pour l'obtenir, on coupe des branches et des pousses de peuplier et, après les avoir écrasées et broyées, on les fait bouillir dans de l'eau alunée, dans la proportion de 10 livres de bois pour une livre d'alun et 3 gallons d'eau. Après une demi-heure d'ébullition, on filtre. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer une matière résineuse jaune-verdâtre, et, quand elle est devenue suffisamment claire, on la filtre et on la laisse exposée à l'air pendant trois ou quatre jours. Elle prend alors une nuance d'or et peut, dans cet état, être employée en teinture. On peut aussi en précipiter la matière colorante pour la livrer au commerce.

Sous l'influence des alcalis, la décoction d'éricine prend une nuance plus foncée; elle s'éclaircit, au contraire, légèrement sous l'influence des acides; l'acide acétique cependant n'a pas d'action sur elle. Le fer y détermine un précipité vert-bronze et l'étain une laque d'un beau jaune d'or.

Alnéine (2).

Cette nouvelle matière colorante, pour laquelle MM. Savigny et Collineau ont pris un brevet, s'extrait de divers végétaux tels que l'aulne, l'acacia, le bouleau, l'orme, le hêtre, le coudrier, et, en général, de tous les arbres dont la sève contient des principes tanniques ou galliques, saccharíques ou mucilagineux.

Par le traitement que les inventeurs font subir à ces dif-

(1) *Moniteur scientifique* 1881, p 107 et 291.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 291.

férents végétaux, ils obtiennent différentes sortes d'alnéines, plus ou moins rouges ou jaunes.

L'alnéine présente les caractères suivants :

Elle est complétement indifférente à l'action des acides faibles, les alcalis caustiques foncent beaucoup ses nuances ; l'eau de chaux augmente également l'intensité de ton de l'alnéine, mais dans une moins grande proportion que les alcalis.

Les sels acides ne font pas virer sa couleur. En présence des sels de plomb, la décoction d'alnéine donne un précipité floconneux d'un brun très foncé. Les sels d'étain produisent un précipité saumon. Les sels de fer décomposent la solution d'alnéine avec formation d'un précipité gris. Le zinc produit le même effet que le fer. Enfin le chrome est l'agent qui fonce le plus la couleur.

En résumé, l'alnéine se comporte comme le cachou, sous l'influence des différents réactifs. Cependant, elle offre plus de résistance aux alcalis solubles et son rendement serait supérieur à celui des meilleurs cachous employés en industrie.

CHAPITRE XII

MATIÈRES COLORANTES MINÉRALES

Jaunes et oranges de chrome.

M. Lassaigne, le premier, en 1820, fit connaître l'heureux parti que l'on pouvait tirer en teinture de l'emploi du chromate de plomb, par suite de son insolubilité et de sa résistance aux divers agents chimiques ; les jaunes et oranges qu'il permet de réaliser présentent une grande solidité. Son mode de formation, qui s'effectue par double décomposition, est des plus simples; il suffit, en effet, d'imprégner la fibre d'oxyde de plomb, puis de la passer dans un bain de bichromate de potasse pour voir aussitôt apparaître une belle couleur jaune que l'on peut faire virer à l'orange par l'action des alcalis, par suite de la transformation du chromate neutre de plomb, déjà fixé sur le coton, en sous-chromate.

Pour la teinture en jaune, on commence par passer le coton dans un bain d'acétate ou de pyrolignite de plomb à 1° ou 3° B., suivant la nuance que l'on veut obtenir. On peut aussi faire usage de solutions de sous-acétate de plomb (1) à 1° ou 2° B, ou encore de la cuve au plombate de chaux, dont nous indiquerons plus loin la composition. On

(1) Le sous-acétate de plomb peut être préparé en faisant bouillir jusqu'à dissolution :

Eau	35 litres
Pyrolignite de plomb.	12 kilogrammes
Litharge . . . . . , . . .	6 kil., 250

On filtre sur une toile et amène ensuite avec de l'eau au degré voulu,

tord et, sans laver, on passe, à froid ou à 40 ou 50 degrés, dans la solution suivante du bichromate de potasse :

Eau.	100 litres.
Bichromate de potasse.	3 à 5 kil.
Acide sulfurique.	1 à 2 kil.

La nuance jaune se développe aussitôt, on lave et on fait sécher (*échantillon n°* 54).

En remplaçant le bichromate de potasse par le chromate neutre et supprimant l'acide, on obtient, surtout par l'emploi du sous-acétate de plomb ou de la cuve au plombate, des nuances bouton d'or tirant d'autant plus sur l'orangé que la proportion de plomb déposée sur la fibre a été plus considérable.

Pour la teinture des oranges, divers procédés ont été proposés tels que passage en sous-acétate de plomb à 7 ou 8° B, puis, pour fixer le plomb, en bain de chaux ou d'acide sulfurique faible, de sulfate de soude additionné d'acide sulfurique, d'ammoniaque à 5 0/0, ou de carbonate de soude ; on lave, on passe en bain de bichromate de potasse, avec ou sans addition d'acide sulfurique, ou de chromate neutre, puis, pour développer la nuance orange, on donne un bain bouillant de chaux claire. On peut également ajouter la chaux au bain de bichromate ou de chromate neutre de potasse et, dans ce cas, teindre à l'ébullition.

Ces différents procédés peuvent donner de bons résultats ; cependant on peut arriver plus simplement au même résultat de la façon suivante : On passe le coton en bain de sous-acétate de plomb à 7 ou 8° B, on tord et, sans laver, on le teint en jaune dans une solution de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique. Il n'y a plus alors qu'à soumettre les écheveaux à l'action d'un bain de chaux clair bouillant jusqu'à ce que la nuance orange soit bien développée. L'addition d'acide sulfurique dans le bain de bichromate permet de supprimer le bain intermédiaire, ayant pour but de déterminer la fixation

du plomb sur la fibre, et donne, en même temps, des tons plus vifs et plus unis.

Enfin il nous reste encore à décrire une dernière méthode qui, spécialement pour les oranges, donne de bons résultats et qui consiste dans l'emploi d'une cuve au plombate de chaux que l'on prépare en délayant, dans 500 litres d'eau, environ 20 à 30 kilogr. de chaux et ajoutant 15 à 25 kilogr. de pyrolignite de plomb préalablement dissous; on agite et, au bout de 2 heures, la cuve est prête à servir. Comme cette cuve est trouble et présente un pied considérable, il faut la décanter ou encore lui adapter un double fond à claire-voie sur lequel on entasse les cotons qu'on y laisse une heure ou deux ; au bout de ce temps on les relève, on les lave et ils sont alors prêts à recevoir la teinture. Pour teindre, on prépare une solution de bichromate de potasse à 5 0/0, à laquelle on ajoute 1/2 à 1 0/0 d'acide sulfurique, on y passe les cotons à froid ou à 40 ou 50°, on lave, puis, pour faire virer la nuance jaune à l'orange, on leur donne un bain bouillant de chaux claire. Pendant ce dernier traitement, il faut que les fils plongent complétement dans le liquide afin d'éviter leur altération ; il faut aussi avoir soin de les relever dès que la nuance est bien développée, car une ébullition trop prolongée dans le bain de chaux pourrait dégrader la couleur. Il n'y a plus ensuite qu'à laver et faire sécher (*échantillon n° 55*).

Teinture des cotons bruts. — Les jaunes et oranges de chrome, sur cotons bruts non filés, sont aujourd'hui assez employés pour la confection des lisières des draps à bon marché.

Pour obtenir un jaune canari, on commence d'abord par piéter le coton dans une solution de 20 kilogrammes de pyrolignite de plomb pour 100 kilogrammes de coton, on le laisse égoutter, puis on le passe, en barque, dans une solution de 20 kilogrammes de bichromate de potasse, à laquelle on peut ajouter un peu d'acide sulfurique. Au sortir de ce bain, le coton, qui a déjà acquis presque toute sa nuance, est

essoré, échiqueté une seconde fois afin de bien ouvrir toutes ses parties et de rendre ainsi la teinture plus égale, puis soumis à un second passage dans les mêmes bains que précédemment, auxquels on ajoute 3 kilogrammes de chacun des sels qui ont servi à les monter. Il n'y a plus alors qu'à laver et faire sécher (*échantillon n°* 66). Les bains, ayant servi à une première teinture, sont loin d'être épuisés et doivent être conservés pour l'opération suivante.

Pour la teinture en orange, on remplace l'acétate de plomb par le sous-acétate de plomb que l'on peut préparer au moment de s'en servir, en faisant dissoudre dans une chaudière, pour 100 kilogrammes de coton, 30 kilogrammes d'acétate de plomb, et y ajoutant peu à peu, en remuant, 30 kilogrammes de litharge. On étend le bain de la quantité d'eau nécessaire pour la teinture, on y passe le coton, puis on le plonge ensuite dans une solution de 25 kilogrammes de bichromate de potasse. On le relève, on laisse égoutter, et, pour faire virer la nuance à l'orange, on le maintient quelque temps à l'ébullition dans une solution de 12 kilogrammes de chaux vive, en se conformant aux indications données précédemment. L'opération terminée, les cotons sont lavés à l'eau courante, passés dans une légère émulsion d'huile pour éviter la poussière à laquelle ils sont sujets après ce genre de teinture, puis séchés à l'étuve.

Jaune de cadmium.

Le sulfure de cadmium est susceptible de fournir en teinture de très belles nuances jaunes qui présentent l'avantage, sur les jaunes de chrome, de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques, mais le prix assez élevé du cadmium n'en permet que très rarement l'emploi.

Pour obtenir un jaune vif, il suffit de passer le coton dans une solution de chlorure ou d'un autre sel de cadmium, puis, sans laver, de le plonger dans une solution de sulfure de sodium ou de potassium,

Gris au sulfure de mercure.

Le sulfure de mercure a été proposé pour obtenir des gris solides et d'un prix relativement peu élevé, mais son emploi en est encore très limité. On s'en sert cependant quelquefois pour la teinture des cotons bruts. Il suffit pour cela, après avoir passé le coton dans une solution de nitrate de mercure à 4 0/0, de le plonger dans une solution de sulfure de potassium ou de sodium. La nuance se développe aussitôt par suite de la formation, sur la fibre, de sulfure de mercure insoluble, on lave, on donne un bain de savon et on fait sécher.

Rouille à l'oxyde ferrique.

L'oxyde ferrique, dont on fait en teinture un si fréquent usage comme mordant, est encore utilisé directement, comme matière colorante, pour la production de différentes nuances connues sous les noms de rouille, chamois, nankin, beurre frais, etc..., qui ne diffèrent entre elles que par leur intensité.

Le principe sur lequel repose cette teinture est des plus simples. Il suffit d'imprégner la fibre d'une solution d'un sel ferreux et de déterminer, par l'intervention d'un alcali, la précipitation de la base métallique que l'on fait passer à l'état d'oxyde ferrique, soit par une exposition à l'air, soit par l'intervention d'un agent oxydant comme le chlorure de soude ou de chaux ; mais cette dernière méthode est la seule qui puisse être employée, car, par simple exposition à l'air, on obtient toujours des nuances mal unies par suite d'une oxydation inégale de l'oxyde dans toute l'épaisseur de l'écheveau. On peut aussi, au lieu de sel ferreux, faire usage d'un sel ferrique qui, par l'action ultérieure d'un alcali, laisse déposer son oxyde sur la fibre. On se sert, dans ce dernier cas, de nitrosulfate de fer obtenu par l'ac-

tion de l'acide nitrique sur une solution concentrée de sulfate ferreux; après avoir amené cette solution à 4 ou 5° B, on y passe le coton et il suffit, pour développer la nuance, de le plonger ensuite dans une solution de soude à 1 ou 2° B ou d'ammoniaque faible ou mieux encore d'eau de chaux. Si la nuance obtenue n'est pas assez foncée, on repète les passages en bain de fer et de chaux jusqu'à ce que le coton ait acquis la nuance voulue (*échantillon n°* 51).

Les nuances à l'oxyde ferrique résistent très bien à l'air, ainsi qu'aux solutions bouillantes de savon et de carbonate de soude, mais sont facilement altérées par les acides.

Teinture des cotons bruts. — Les procédés, employés pour la fixation de l'oxyde ferrique sur les cotons bruts, sont sensiblement les mêmes que ceux que nous venons d'indiquer pour les cotons filés.

Pour obtenir une nuance chamois, le coton, bien débouilli et déchiré, est passé dans une solution de chlorure de chaux à 1° B, on le laisse égoutter, puis on le plonge dans un bain de nitrate de fer à 10 ou 15 kilogrammes pour 100 kilogrammes de coton, on lave et on fait sécher (*échantillon n°* 65).

Un autre procédé consiste à passer le coton, pendant une heure, dans une solution de 25 kilog. de sulfate ferreux pour 100 kilog. de coton, puis dans un bain de chaux monté à raison de 6 kilog. de chaux vive. On ouvre grossièrement le coton, on laisse oxyder une nuit et on recommence le lendemain la même opération. Il n'y a plus ensuite qu'à laver et faire sécher.

Enfin on peut encore obtenir une nuance abricot en abreuvant le coton dans un bain de nitrosulfate de fer à 2° B, que l'on fixe par un passage dans une lessive faible de soude.

La solidité des nuances fournies par l'oxyde ferrique permet de les employer avec avantage dans la draperie.

Gris à l'oxyde de fer.

L'oxyde de fer peut être employé pour obtenir des gris par sa combinaison avec le tannin. Il suffit pour cela de passer le coton dans un bain chaud d'extrait de chêne ou de châtaignier, dans la proportion de 50 à 100 grammes par litre, additionné de 3 à 5 grammes par litre, de chlorate de potasse. On laisse remonter le mordant à l'air, pendant environ une heure, puis on plonge le coton dans une solution à 1 ou 5° B de pyrolignite de fer, suivant la nuance que l'on veut obtenir. La teinture terminée, on abandonne encore le coton quelque temps à l'air, puis on lave et fait sécher (*échantillons n*os 52 et 53). Ces nuances résistent bien au savon, aux alcalis et à la lumière, mais sont facilement altérées par les acides.

Bistre au manganèse.

Cette couleur est obtenue en déterminant la précipitation, sur la fibre même, d'hydrate manganique qui, comme on le sait, prend naissance par l'addition, à un sel de manganèse, d'une solution de chlorure de soude.

Pour teindre, on passe le coton dans une dissolution de sulfate ou de chlorure de manganèse à 5 ou 10 pour cent. On tord aussi uniformément que possible, puis on plonge les écheveaux dans une solution de soude caustique à environ 10° B ; on les expose quelque temps à l'air, puis on achève l'oxydation de l'hydrate manganeux par un passage dans une solution de chlorure de soude ou de chaux à 1 ou 2° B.

On peut encore arriver plus simplement au même résultat en ajoutant directement, à la lessive de soude, la solution de chlorure de soude. Dans ces nouvelles conditions, la nuance se développe de suite et il n'y a plus qu'à laver et faire sécher.

Une précaution indispensable dans ce genre de teinture

est de ne faire usage que de lessive de soude bien décarbonatée ; autrement, en effet, il pourrait se précipiter un peu de carbonate de manganèse dont l'oxydation est beaucoup plus difficile. Mais, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, il arrive encore fréquemment que les teintes obtenues sont inégales. D'après M. Aug. Endler (1), il faudrait attribuer cette imperfection, non pas seulement à la présence accidentelle de carbonate de soude dans la soude caustique employée, mais plutôt à la nature même du précipité obtenu par la soude qui ne présenterait pas les propriétés physiques voulues pour adhérer partout également à la fibre. En remplaçant, par exemple, la soude par de l'ammoniaque, qui absorbe beaucoup moins facilement l'acide carbonique, les résultats ne sont pas meilleurs. Pour remédier à ces inconvénients, ce chimiste a proposé de précipiter l'oxyde de manganèse à un dégré supérieur d'oxydation et se sert, à cet effet, d'ammoniaque additionnée de bichromate de potasse dans les proportions suivantes :

Ammoniaque.	7 litres.
Eau	25 —
Bichromate de potasse.	500 grammes.

Après avoir imprégné le coton de chlorure de manganèse, on le passe dans le liquide précédent où il prend aussitôt une nuance brun foncé. Il se formerait, d'après cet auteur, une combinaison peu stable d'une partie du manganèse avec l'acide chromique, qui bientôt, se trouvant détruite, permet à l'acide chromique de réagir sur l'oxyde de manganèse pour le faire passer à un dégré supérieur d'oxydation.

Pour terminer, on passe encore le coton dans une solution faible de chlorure de chaux et il n'y a plus alors qu'à le laver et le faire sécher.

Enfin, on a encore proposé, pour obtenir des bistres, de plonger, pendant une demi-heure, le coton dans une solu-

(1) *Société industrielle de Mulhouse*, 1880.

tion de permanganate de soude à 1° B et chauffée à 30°. On tord, on fixe la couleur par un passage en bain de sulfate ferreux à 10 pour cent, on lave, on passe dans un bain d'acide sulfureux à 1° B, et enfin on lave une dernière fois et fait sécher.

Les teintures obtenues par l'emploi de l'oxyde de manganèse sont solides; elles résistent très bien à l'action de la lumière, des alcalis et du savon, et sont peu modifiées par les acides étendus.

Bleu de Prusse.

La teinture en bleu de Prusse, par formation sur la fibre de la matière colorante elle-même, est due à Haussmann. Elle eut pendant longtemps une assez grande vogue, mais depuis la découverte des bleus d'aniline, elle est à peu près complétement abandonnée. Elle ne présente, en effet, sur les teintures obtenues par l'emploi des matières colorantes artificielles aucun avantage, tant sous le rapport de la beauté de la nuance que de la solidité.

Pour teindre, on commence d'abord par donner au coton un pied de rouille par l'emploi, comme nous l'avons indiqué précédemment, soit de nitrosulfate de fer et de chaux, soit de sulfate de fer et de soude additionnée de chlorure de soude. Quand le coton est suffisamment chargé d'oxyde ferrique, suivant la nuance du bleu que l'on veut obtenir, on le lave, puis on le manœuvre, à froid, dans une solution, à environ 20 grammes par litre, de prussiate jaune de potasse, additionnée d'environ 10 grammes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la couleur bleue soit bien développée. On lave et on fait sécher à l'ombre.

Les bleus de France sont obtenus par une méthode analogue, mais en ayant soin d'ajouter au bain de fer une certaine quantité de sel d'étain qui modifie la nuance et lui donne le ton pourpré des bleus d'indigo.

Le bain de fer est préparé en ajoutant, à une solution de

nitrosulfate de fer à 4° B, environ 2 à 3 0/0 de sel d'étain. On y passe le coton à la température de 20 à 30°, puis on le teint comme précédemment dans une solution de prussiate jaune de potasse additionnée d'acide sulfurique, dans la proportion de 2 à 3 kilog. d'acide sulfurique pour 4 kilog. de prussiate.

La nuance une fois bien développée, on lave et fait sécher. Pour donner à ces bleus un ton plus pourpré, on peut, après le lavage, les passer en bain tiède d'extrait de campêche ou de violet d'aniline.

Les teintures en bleu de Prusse sont peu solides, les solutions alcalines ou de savon les altèrent ; il en est de même de la lumière solaire ; mais, dans ce dernier cas, exposées quelque temps dans l'obscurité, elles peuvent reprendre leur nuance primitive.

CHAPITRE XIII

ESSAI DES MATIÈRES COLORANTES

L'essai des matières colorantes comporte deux parties assez distinctes : l'une ayant pour but de caractériser la nature même de la substance, l'autre de déterminer sa valeur au point de vue commercial.

La première de ces deux questions peut, en général, être résolue en soumettant la matière colorante à une série de réactions qui, par comparaison, permettent d'établir sa nature. M. F. Girtanner a examiné, à ce point de vue, la manière dont les matières colorantes les plus importantes se comportent en présence de quelques réactifs, et ce sont ces résultats qui sont consignés dans les tableaux suivants. Nous les avons empruntés, en grande partie, au *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques* de MM. Bolley et E. Kopp et au travail de M. Ch. Kopp sur l'examen des matières colorantes vertes artificielles (1).

Réactions caractéristiques des matières colorantes artificielles.

RÉACTIFS.

Acide chlorhydrique à 21° B.	HCl
Acide azotique à 30° B.	AzO^3H
Acide chromique à 5 0/0.	CrO^4H^2
Lessive de soude à 12° B.	$NaOH$
Ammoniaque du commerce.	AzH^3

(1) *Société industrielle de Rouen*, 1880, p. 445.

Protochlorure d'étain à 10 0/0.	$SnCl^2$
Perchlorure de fer.	Fe^2Cl^6
Alun.	Al.
Sulfure d'ammonium.	Am^2S
Eau de chaux.	$Ca(OH)^2$
Chlorure de chaux à 10 0/0.	$CaOCl^2$
Cyanure de potassium.	KCy
Tannin.	T

MATIÈRES COLORANTES ROUGES

Fuchsine. — Cristaux à éclat métallique vert. Solution aqueuse rouge.

HCl	Pas de changement, en grand excès jaune.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Précipité brun rouge, soluble à l'ébullition.
NaOH	Précipité rouge, à l'ébullition décoloration, précipité violet sale.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité violet.
Fe^2Cl^6	A la longue, précipité foncé.
Am^2S	Précipité violet rouge, à l'ébullition liqueur jaune.
$CaOCl^2$	Précipité rouge sale, puis décoloration.
KCy	Coloration rose, à l'ébullition décoloration.

Rouge de Magdala. — (de Durand et Huguenin, de Bâle). Brun rouge. — Solution, dans l'acide acétique, rouge avec magnifique fluorescence.

HCl	Rien.
AzO^3H	Rouge cramoisi, disparition de la fluorescence.
CrO^4H^2	Rouge cramoisi et fluorescence plus foncée.
NaOH	Rouge violet, puis violet, à l'ébullition rouge violet sans fluorescence.
AzH^3	Coloration un peu plus vive.
$SnCl^2$	Rien

Fe^2Cl^6 Un peu plus rouge, sans fluorescence.
Am^2S Rouge foncé, sans fluorescence.
$CaOCl^2$ Décoloration (jaune).
KCy Rien.

Safranine. — (Poirrier). — Poudre brune. Solution aqueuse rouge-jaunâtre.

HCl Coloration bleue en liqueur concentrée.
AzO^3H id.
CrO^4H^2 Précipité rouge, à l'ébullition solution avec coloration primitive, par le repos précipité brun jaune.
NaOH Précipité grenat, soluble à l'ébullition.
AzH^3 Coloration cerise.
$SnCl^2$ Précipité rouge, liquide rouge.
F^2Cl^6 Précipité brun-jaune.
Am^2S Précipité brun-rouge, soluble à l'ébullition en jaune orange.
$CaOCl^2$ Précipité violet sale, devient d'un gris terne à l'ébullition.
KCy Orange rougeâtre.

Eosine J E (Poirrier). — Solution aqueuse rouge avec fluorescence verte.

HCl Précipité orange avec disparition de la fluorescence.
AzO^3H Id. , à l'ébullition décoloration.
CrO^4H^2 Comme avec AzO^3H.
NaOH Rose, à l'ébullition fluorescence verte très prononcée.
AzH^3 Rien.
$SnCl^2$ Précipité orange floconneux, sans fluorescence.
Fe^2Cl^6 Précipité orange foncé, sans fluorescence.
Am^2S Coloration rose-jaunâtre, sans fluorescence.
$CaOCl^2$ A l'ébullition décoloration.
KCy Devient un peu plus clair, sans perdre la fluorescence.

Erythrosine R (Poirrier). — Solution aqueuse groseille, avec légère fluorescence violette.

HCl	Coloration rose, à chaud précipité rose, liqueur jaune.
AzO^3H	Précipité rouge, à l'ébullition décoloration.
CrO^4H^2	Précipité rouge.
NaOH	Coloration rose violacée avec fluorescence, à chaud la fluorescence augmente.
AzH^3	Rien.
$SnCl^2$	Précipité groseille.
Fe^2Cl^6	Précipité orange.
Am^2S	Rien.
$CaOCl^2$	A l'ébullition coloration violette, puis décoloration,
KCy	Rien.

Méthyléosine (Poirrier). — Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool faible en rose, avec fluorescence jaunâtre.

HCl	Précipité rouge-jaunâtre, liqueur jaune, sans fluorescence.
AzO^3H	Précipité rouge-jaunâtre, à l'ébullition solution avec décoloration.
CrO^4H^2	Précipité rouge-jaunâtre devenant rouge brun à l'ébullition.
NaOH	La fluorescence s'accentue beaucoup, surtout à chaud.
AzH^3	Comme avec la soude, avec fluorescence moins prononcée.
$SnCl^2$	Précipité rouge.
Fe^2Cl^6	Précipité rouge-brun.
Am^2S	Rien.
$CaOCl^2$	Décoloration à chaud.
KCy	A l'ébullition la fluorescence augmente.

Coralline rouge. — Poudre violette. — Solution aqueuse rouge, réaction alcaline.

HCl	Jaune, précipité orange soluble à l'ébullition.

AzO^3H id.
CrO^4H^2 Précipité jaune-rouge foncé.
NaOH Coloration un peu plus vive.
AzH^3 Un peu plus rouge.
$SnCl^2$ Précipité orange.
Fe^2Cl^6 Précipité jaune-rouge foncé.
Am^2S Rouge carmin.
$CaOCl^2$ Décoloration à chaud.
KCy Un peu plus rouge.

Coralline jaune. — Morceaux rouge-brun foncé, brillants, solution alcoolique orange.

HCl Trouble, qui disparaît à l'ébullition et reparaît à froid.
AzO^3H id.
CrO^4H^2 id.
NaOH Couleur rose.
AzH^3 id.
$SnCl^2$ Précipité jaune.
Fe^2Cl^6 Rouge, puis jaune rouge.
Am^2S Rose.
$CaOCl^2$ Rose, à l'ébullition décoloration (jaune), précipité jaune.
KCy Rose, puis rose foncé.

Ponceau R — Ponceau 3 R — Ponceau 5 R — Ponceau P — Ponceau J. — Poudre rouge, solution aqueuse rouge.

HCl Rien.
AzO^3H Rouge-jaunâtre, à l'ébullition décoloration (jaune).
CrO^4H^2 Rouge-jaunâtre, à l'ébullition jaune-brun.
NaOH Rien.
AzH^3 Rien.
$SnCl^2$ Trouble, à l'ébullition précipité groseille.
Am^2S Rouge-jaunâtre, à l'ébullition décoloration.
Fe^2Cl^6 Rouge-brunâtre.
$CaOCl^2$ A chaud décoloration.
KCy Rien.

MATIÈRES COLORANTES VIOLETTES.

Violet d'éthyle (*Triéthylrosaniline*). — Morceaux vert-jaune à éclat métallique. — Solution aqueuse violette.

HCl	Vert-jaune, à l'ébullition jaune vert-clair, puis presqu'incolore.
AzO^3H	Vert-jaune, à l'ébullition vert-bleu clair, puis presqu'incolore.
CrO^4H^2	Rouge-violet; précipité violet, à l'ébullition coloration jaune-rougeâtre.
NaOH	Précipité violet bleu, décoloration à l'ébullition.
AzH^3	Violet rouge faible, décoloration à l'ébullition.
$SnCl^2$	Violet bleu, bleu-verdâtre à l'ébullition, décoloration par le repos.
Fe^2Cl^6	Rouge, puis vert, dichroïque; à l'ébullition brun-jaune.
Am^2S	Devient plus clair, précipité bleu-clair, à l'ébullition décoloration.
$CaOCl^2$	Décoloration.
KCy	Violet-bleu, précipité bleu-clair, à l'ébullition décoloration.

Violet de méthyle. B. (*Triméthylrosaniline*). — (Meister, Lucius, et Brüning). — Morceaux verts à éclat métallique. — Solution aqueuse violette.

HCl	Vert dichroïque. Rapidement plus clair, jaune, le dichroïsme disparaît, redevient vert à l'ébullition, par le refroidissement jaune.
AzO^3H	Vert, par le repos plus clair et jaune, à l'ébullition vert, rouge, froid redevient verdâtre.
CrO^4H^2	Rouge, puis précipité violet-sale, solution rouge-jaune à l'ébullition.
NaOH	Précipité violet-brun, à l'ébullition décoloration dépôt du précipité.

AzH^3 Peu à peu beaucoup plus clair, trouble, précipité lilas ; à l'ébullition violet, par le refroidissement comme précédemment.

$SnCl^2$ Violet-bleu, fluorescence verdâtre, peu à peu plus clair, à l'ébullition bleu-verdâtre clair, précipité bleu-gris.

Fe^2Cl^6 Vert, dichroïque, à l'ébullition rouge, puis jaune.

Am^2S Rouge, précipité violet-sale, à l'ébullition solution incolore.

$CaOCl^2$ Rouge, puis bleu, décoloration rapide.

KCy Violet bleu, incolore à l'ébullition, trouble.

Violet de méthyle 5 B. — (*Diméthylbenzylrosaniline*) (Meister, Lucius et Brüning). — Morceaux verts à éclat métallique. — Solution aqueuse violette.

HCl Bleu, puis vert, dichroïque ; à l'ébullition vert-bleu, en général comme le violet de méthyle B.

AzO^3H Bleu, puis vert, précipité bleu léger, du reste comme le violet de méthyle B.

CrO^4H^2 Précipité violet foncé immédiat, destruction à l'ébullition.

NaOH Violet-bleu, précipité bleu, à l'ébullition solution incolore.

AzH^3 Devient plus clair, liquide trouble, précipité bleu-lilas, à l'ébullition redevient violet, par le refroidissement incolore.

$SnCl^2$ Précipité violet bleu foncé au bout de quelque temps.

Fe^2Cl^6 Bleu violet, puis bleu foncé, à l'ébullition vert foncé, puis précipité violet bleu sale.

Am^2S Vert, précipité bleu, à l'ébullition solution et décoloration.

$CaOCl^2$ Liquide bleu clair trouble, à chaud blanc et trouble.

KCy Devient plus clair, puis violet bleu, à l'ébullition incolore et trouble.

Violet d'iodure de méthylaniline. — (Poirrier et Chappat). — Morceaux à éclat métallique vert. Solution aqueuse violette.

HCl	Vert dichroïque, à l'ébullition jaune comme le violet de méthyle B.
AzO^3H	Vert ou vert jaunâtre, à l'ébullition solution rouge, peu à peu destruction.
CrO^4H^2	Rouge sale, précipité violet foncé, à l'ébullition solution rouge, peu à peu destruction.
NaOH	Rouge, à chaud précipité violet foncé, à l'ébullition solution apparente et décoloration.
AzH^3	A l'ébullition devient plus clair.
$SnCl^2$	Précipité violet bleu, à l'ébullition bleu verdâtre.
Fe^2Cl^6	Vert, dichroïque, à l'ébullition le dichroïsme disparaît, devient jaune.
Am^2S	Précipité bleu, à l'ébullition solution partielle, liquide rougeâtre.
$CaOCl^2$	Plus clair, lilas, puis décoloration.
KCy	Un peu plus bleu, précipité violet bleu, à l'ébullition décoloration.

Benzylméthylrosaniline (*violets benzylés*) — Eclat métallique. Solution aqueuse violette.

HCl	Bleu d'acier.
AzO^3H	Vert, dichroïque.
CrO^4H^2	Précipité violet, à l'ébullition solution bleu-violet dichroïque, destruction.
NaOH	Précipité violet-rouge, à l'ébullition solution et décoloration.
AzH^3	Décoloration.
$SnCl^2$	Précipité bleu.
Fe^2Cl^6	Bleu dichroïque, jaune rouge à l'ébullition.
Am^2S	Violet-bleu, puis violet rouge, précipité violet-bleu à l'ébullition plus foncé.
$CaOCl^2$	Décoloration.
KCy	Violet-bleu, précipité, à l'ébullition solution et décoloration.

MATIÈRES COLORANTES BLEUES.

Bleu lumière (soluble dans l'eau) (Meister, Lucius et Brüning) — Morceaux bleus, solution aqueuse bleue.

HCl	Coloration plus vive, précipité bleu.
AzO^3H	Coloration plus vive, précipité bleu violet à l'ébullition, avec AzO^3H concentré précipité vert sale.
CrO^4H^2	Coloration vert sale, précipité bleu, plus foncé à l'ébullition.
NaOH	Bleu violet, violet à chaud, puis rouge, décoloration.
AzH^3	Décoloration à l'ébullition.
$SnCl^2$	Précipité bleu.
Fe^2Cl^6	Précipité bleu foncé.
Am^2S	Vert-bleu, devient plus clair à l'ébullition et se décolore.
$CaOCl^2$	Vert sale, puis décoloration (brun-jaune).
KCy	Décoloration à l'ébullition.

Bleu lumière (soluble à l'alcool) (Meister, Lucius et Brüning). — Corps violet rouge, solution alcoolique bleu intense.

HCl	Précipité bleu.
AzO^3H	id.
CrO^4H^2	Précipité foncé immédiat.
NaOH	Précipité bleu foncé, solution incolore à l'ébullition.
AzH^3	id.
$SnCl^2$	Précipité bleu clair.
Fe^2Cl^6	Précipité bleu foncé.
Am^2S	Précipité bleu, à l'ébullition solution et décoloration.
$CaOCl^2$	Précipité lilas sale devenant brunâtre par le repos.
KCy	Précipité bleu, solution à l'ébullition et décoloration.

Bleu lumière (Bindschalder, Bâle). Morceaux bleus, solution aqueuse bleue.

HCl	Précipité bleu à l'ébullition.
AzO^3H	A l'ébullition vert foncé, précipité foncé.
CrO^4H^2	Plus foncé, puis vert bleu, à l'ébullition vert foncé, précipité foncé.
NaOH	Bleu-violet, rouge-violet à l'ébullition, décoloration (rougeâtre).
AzH^3	A l'ébullition devient plus clair, décoloration.
$SnCl^2$	Précipité bleu clair.
Fe^2Cl^6	Devient plus foncé, vert foncé à l'ébullition, précipité foncé.
Am^2S	Vert-bleu, à l'ébullition vert-jaune.
$CaOCl^2$	Vert-bleu, à l'ébullition plus clair et se décolore.
KCy	A l'ébullition devient plus clair.

Bleu alcalin (Meister, Lucius et Brüning). — Morceaux gris-bleu, solution légèrement alcaline bleu clair.

HCl	Coloration bleue, précipité bleu.
AzO^3H	Comme avec HCl ; avec AzO^3H concentré, précipité vert foncé à l'ébullition.
CrO^4H^2	Comme avec AzO^3H concentré.
NaOH	Coloration rougeâtre.
AzH^3	Plus clair à chaud, presqu'incolore.
$SnCl^2$	Précipité bleu.
Fe^2Cl^6	Précipité bleu foncé.
Am^2S	Vert clair, à l'ébullition un peu jaune.
$CaOCl^2$	Décoloration, à l'ébullition précipité brun clair.
KCy	A l'ébullition décoloration complète.

Bleu BS. (Monnet et Cie, Genève). — Eclat métallique cuivré, solution aqueuse bleue.

HCl	Précipité bleu à l'ébullition, immédiatement avec HCl concentré.
AzO^3H	Précipité bleu foncé.
CrO^4H^2	id.

$NaOH$ Bleu-violet, rouge à l'ébullition, puis décoloration en lilas rougeâtre.
AzH^3 Bleu clair, à chaud décoloration complète.
$SnCl^2$ Précipité bleu clair.
Fe^2Cl^6 Précipité bleu foncé.
Am^2S Vert-bleu, vert clair à l'ébullition, décoloration.
$CaOCl^2$ Décoloration (brun-jaune).
KCy A l'ébullition devient plus clair.

Bleu de diphénylamine (Bindschadler et Busch, Bâle). — Morceaux à reflets métalliques cuivrés, solution aqueuse bleue.
HCl Précipité bleu.
AzO^3H Précipité bleu, à l'ébullition décoloration (jaune verdâtre), par le repos précipité vert sale.
CrO^4H^2 Vert, décoloration par le repos et précipité bleu noir.
$NaOH$ Rouge violet, décoloration à l'ébullition.
AzH^3 Bleu clair décoloration.
$SnCl^2$ Précipité bleu clair.
Fe^2Cl^6 Vert foncé, précipité bleu.
Am^2S Vert clair, à l'ébullition décoloration (jaune).
$CaOCl^2$ Décoloration immédiate (jaunâtre).
KCy A l'ébullition se décolore (bleuâtre).

Bleu de méthyldiphénylamine JR (Geigy, Bâle). — Morceaux à éclat métallique cuivré, solution alcoolique bleue.
HCl Devient un peu plus pâle, précipité bleu à l'ébullition.
AzO^3H Précipité bleu, à l'ébullition solution et décoloration.
CrO^4H^2 Vert, précipité bleu.
$NaOH$ Précipité bleu foncé, à l'ébullition solution et decoloration.
AzH^3 Précipité bleu, à l'ébullition solution et décoloration.

$SnCl^2$ Précipité bleu clair.
Fe^2Cl^6 Vert-bleu, précipité bleu foncé.
Am^2S Vert-bleu, précipité bleu, à l'ébullition solution et décoloration.
$CaOCl^2$ Précipité bleu, à chaud solution incolore.
KCy Précipité bleu, à l'ébullition solution incolore.

Bleu méthylène. — Poudre bleu foncé à reflets bronzés, solution aqueuse bleue.

HCl Rien.
AzO^3H Rien.
CrO^4H^2 Précipité brun foncé, liqueur jaune.
NaOH Coloration bleu violet à chaud.
AzH^3 Rien.
$SnCl^2$ Décoloration à chaud.
Fe^2Cl^6 Coloration bleu verdâtre, devenant vert jaunâtre à l'ébullition.
Am^2S Décoloration immédiate (jaune pâle).
$CaOCl^2$ A chaud décoloration.
KCy Rien.

Bleu verdâtre (Meister, Lucius et Brüning). — Poudre bleu-violet, solution alcoolique bleue, tirant sur le violet.

HCl Bleu pur, à l'ébullition précipité bleu.
AzO^3H A l'ébullition précipité bleu.
CrO^4H^2 Précipité bleu foncé, un peu soluble à l'ébullition.
NaOH Violet, précipité violet, solution à l'ébullition et coloration rougeâtre faible.
AzH^3 Comme avec NaOH.
$SnCl^2$ Précipité bleu.
Fe^2Cl^6 Rouge, vert, puis précipité bleu foncé.
Am^2S Vert-bleu, précipité bleu, solution à l'ébullition et décoloration ; liquide rougeâtre faible.
$CaOCl^2$ Précipité bleu, devient brun clair à l'ébullition.
KCy Bleu-violet, décoloration à l'ébullition.

Induline (Knosp, Stuttgart). — Poudre violet-gris, solution aqueuse violet-bleu.

HCl	Plus bleu, précipité gris bleu par le repos.
AzO^3H	Bleu, précipité gris-bleu devenant sale par le repos.
CrO^4H^2	Vert sale, précipité gris à l'ébullition, liquide jaune-brun sale.
NaOH	Violet, puis violet-rouge clair, inaltéré à l'ébullition.
AzH^3	Comme avec NaOH.
$SnCl^2$	Précipité gris-bleu.
Fe^2Cl^6	Précipité gris-bleu sale, qui devient plus sale à l'ébullition, liquide rougeâtre jaune.
Am^2S	Décoloration immédiate.
$CaOCl^2$	Brun-rouge, peu à peu décoloration.
KCy	Comme avec NaOH, mais moins rougeâtre.

Bleu de chinoline (lépidine-cyanine de Ménier, Paris, et chinoline-cyanine de Müller, Bâle). — Solution alcoolique bleue.

HCl	Décoloration } en ajoutant AzH^3, on régénère la
AzO^3H	Décoloration } couleur bleue.
CrO^4H^2	Rouge, puis vert, avec une faible fluorescence en brun, puis décoloration.
NaOH	Rien.
AzH^3	Rien.
$SnCl^2$	Décoloration, trouble blanc.
Fe^2Cl^6	Décoloration.
Am^2S	Précipité bleu, à l'ébullition solution vert bleu.
$CaOCl^2$	Précipité bleu clair, à l'ébullition solution et décoloration.
KCy	Rien.

Bleu de quinquina N° 2 (Meister, Lucius et Brüning). — Morceaux bleus avec léger reflet métallique cuivré, solution aqueuse bleue.

HCl Coloration plus vive, précipité bleu après quelque temps.

AzO^3H Comme avec HCl ; avec AzO^3H concentré précipité vert-olive-clair à l'ébullition.

CrO^4H^2 Précipité bleu foncé, solution vert-jaune à l'ébullition.

$NaOH$ Violet, à l'ébullition décoloration (rougeâtre clair).

AzH^3 A l'ébullition décoloration (bleuâtre).

$SnCl^2$ Précipité bleu clair.

Fe^2Cl^6 Précipité bleu.

Am^2S Vert-bleu, à l'ébullition décoloration.

$CaOCl^2$ Décoloration, d'abord jaunâtre, puis verdâtre.

KCy A l'ébullition devient plus clair.

Azuline (Guinon, Lyon). — Morceaux bleu-foncé, solution alcoolique bleue.

HCl Précipité bleu à l'ébullition.

AzO^3H Précipité bleu, avec AzO^3H concentré décomposition.

CrO^4H^2 Vert, puis précipité bleu.

$NaOH$ Peu à peu précipité bleu, soluble à l'ébullition avec décoloration (rougeâtre).

AzH^3 Décoloration à l'ébullition.

$SnCl^2$ Peu à peu précipité bleu clair.

Fe^2Cl^6 Vert, précipité bleu foncé.

Am^2S Vert, précipité bleu, soluble à l'ébullition avec décoloration.

$CaOCl^2$ Peu à peu décoloration.

KCy Décoloration à l'ébullition.

MATIÈRES COLORANTES VERTES

Vert à l'aldéhyde (Geigy). — Poudre verte, solution verte.

HCl Décoloration, précipité jaunâtre.

AzO^3H id.

CrO^4H^2 Jaune, sans précipité.
NaOH Décoloration (jaune), précipité vert.
AzH^3 id.
$SnCl^2$ Précipité vert clair, décoloration.
Fe^2Cl^6 Coloration verte.
Am^2S Décoloration (jaune).
$CaOCl^2$ Décoloration.

Vert à l'iode. — Solution verte.
HCl Coloration rouge jaunâtre.
AzO^3H id.
CrO^4H^2 Coloration brun jaune.
NaOH Jaune.
AzH^3 id.
$SnCl^2$ Vert.
Fe^2Cl^6 Vert.
Am^2S Précipité blanc, devenant bleu au lavage, liqueur jaune.
$CaOCl^2$ Précipité blanc, décoloration.

Vert étincelle de méthylaniline (Monnet). — Cristaux verts bronzés, solution bleue.
HCl Coloration jaune.
AzO^3H Coloration rouge-jaune.
CrO^4H^2 Coloration brun-jaune.
NaOH Décoloration (jaunâtre), précipité blanc.
AzH^3 Décoloration.
$SnCl^2$ Trouble blanc, liqueur vert clair.
Fe^2Cl^6 Coloration vert foncé.
Am^2S Décoloration, précipité blanc.
$CaOCl^2$ Décoloration, précipité blanc.

Vert méthyle (Geigy, Bayer, Meister). — **Vert lumière** (Poirrier). — Cristaux verts, solution bleue.
HCl Coloration rouge jaune.
AzO^3H id.

CrO^4H^2 Précipité brun, solution brune.
NaOH Incolore.
AzH^3 id.
$SnCl^2$ Coloration verte.
Fe^2Cl^6 Précipité vert, solution verte.
Am^2S Précipité blanc, solution incolore.
$CaOCl^2$ Précipité blanc, solution incolore.

Verts malachites (Meister, Lucius et Oehler). — **Verts lumière** (Bindschaedler et Busch). — **Vert acide** (Poirrier). — **Verts nouveaux** (Bayer). — Cristaux verts ou poudres brunes, solution bleue.

HCl Solution rouge jaune.
AzO^3H id.
CrO^4H^2 Précipité noir, solution brune.
NaOH Précipité jaune devenant un peu orange, liqueur décolorée.
AzH^3 Précipité blanc devenant peu à peu bleu clair, liqueur décolorée.
$SnCl^2$ Coloration verte.
Fe^2Cl^6 Précipité vert jaune, liqueur bleue.
Am^2S Décoloration, précipité blanc.
$CaOCl^2$ Décoloration, précipité blanc.

Vert Benzyl-Aldéhyde — Cristaux verts, solution bleue.

HCl Solution rouge jaunâtre.
AzO^3H Id.
CrO^4H^2 Précipité foncé, liqueur brun-jaune.
NaOH Décoloration, précipité jaune.
AzH^3 Décoloration, précipité blanc.
$SnCl^2$ Trouble blanc, solution verte.
Fe^2Cl^6 Précipité jaune pâle, liqueur verte.
Am^2S Précipité bleu, liqueur incolore.
$CaOCl^2$ Décoloration, précipité blanc.

Vert-Helvetic. (Bindschaedler et Busch). — Poudre bleue verdâtre, solution bleue verdâtre.

HCl	Coloration brun jaune.
AzO^3H	Coloration jaune orange.
CrO^4H^2	id.
NaOH	Décoloration (jaunâtre), précipité blanc.
AzH^3	Décoloration.
$SnCl^2$	Trouble blanc, liqueur verte.
Fe^2Cl^6	Coloration vert foncé.
Am^2S	Décoloration, précipité blanc.
$CaOCl^2$	Décoloration (jaune), précipité blanc.

Vert d'éthyle cristallisé. (Meister, Lucius). — Cristaux verts, solution bleue.

HCl	Coloration jaune.
AzO^3H	Coloration rouge, puis jaune.
CrO^4H^2	Coloration brune.
NaOH	Décoloration.
AzH^3	Décoloration.
$SnCl^2$	Décoloration.
Fe^2Cl^6	Coloration rouge.
Am^2S	Décoloration (jaune), précipité blanc.
$CaOCl^2$	Décoloration.

Vert alcalin. (Meister, Lucius). — Poudre verte, solution verte.

HCl	Précipité vert, liqueur vert clair.
AzO^3H	Précipité brun, liqueur jaune.
CrO^4H^2	Coloration brune.
NaOH	Précipité blanc, liqueur brune.
AzH^3	Coloration vert clair.
$SnCl^2$	Décoloration, précipité vert.
Fe^2Cl^6	Précipité noir, liqueur verte.
Am^2S	Précipité noir, liqueur vert clair.
$CaOCl^2$	Décoloration, précipité blanc sale.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES

Acide picrique. (*Trinitrophénol*). — Cristaux jaunes, solution aqueuse jaune.

HCl	Rien.
AzO^3H	Rien.
CrO^4H^2	Rien.
NaOH	Un peu plus jaune.
AzH^3	Rien.
$SnCl^2$	A l'ébullition précipité jaunâtre pâle.
Fe^2Cl^6	Précipité jaune d'or.
Am^2S	Rouge jaune, à l'ébullition rouge-jaune foncé.
$CaOCl^2$	Souvent trouble blanc.
KCy	Rouge jaune.

Acide picramique. (*Binitroamidophénol*). — Aiguilles cristallines brun foncé, solution aqueuse brun-jaune.

HCl	Décoloration (jaune clair).
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Rien.
NaOH	Rouge jaune.
AzH^3	Rouge jaune clair.
$SnCl^2$	Jaune, précipité jaune clair.
Fe^2Cl^6	Jaune sale.
Am^2S	Jaune rouge.
$CaOCl^2$	Rouge-jaune, à l'ébullition jaune clair, trouble.
KCy	Jaune-rouge.

Jaune de Martius. — (*Binitronaphtol*). — Cristaux jaunes, solution aqueuse jaune.

HCl	Précipité jaune clair, solution bleuâtre clair.
AzO^3H	Id
CrO^4H^2	Précipité jaune.

NaOH	Précipité orange.
AzH^3	Rien.
$SnCl^2$	Précipité jaune clair, liqueur presqu'incolore.
Fe^2Cl^6	Précipité jaune.
Am^2S	Coloration rouge-jaune ou rouge.
$CaOCl^2$	Coloration rouge-jaune, léger précipité brun-jaune.

Jaune Victoria. — (*Binitrocrésylate de* K). — Cristaux rouges, solution aqueuse jaune foncé.

HCl	Décoloration, précipité cristallin jaune clair.
AzO^3H	Décoloration, précipité d'aiguilles jaune clair.
CrO^4H^2	Précipité cristallin jaune, solution à l'ébullition.
NaOH	Rien.
AzH^3	Rien.
$SnCl^2$	Précipité cristallin jaune clair.
Fe^2Cl^6	Précipité jaune.
Am^2S	Rouge-jaune foncé.
$CaOCl^2$	Trouble à l'ébullition, décoloration graduelle.
KCy	Rien.

Acide chrysamique. — Poudre jaune. — Solution aqueuse rouge cerise.

HCl	Décoloration, précipité jaune.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Id.
NaOH	Jaune-rouge.
AzH^3	A chaud jaune-rouge.
$SnCl^2$	Précipité violet.
Fe^2Cl^6	Précipité brun-jaune.
Am^2S	Bleu-vert sale.
$CaOCl^2$	Décoloration, précipité rougeâtre clair.
KCy	Précipité brun-rouge.

Phosphine ou Chrysotoluidine. — Poudre rouge-orange, solution aqueuse orange.

HCl	Plus jaune à l'ébullition.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Précipité rouge-brique sale, solution à l'ébullition.
NaOH	Précipité jaune, à l'ébullition solution jaune pâle, précipité fondu.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité orange.
Fe^2Cl^6	Coloration plus intense, quelquefois précipité rouge-orange.
Am^2S	Précipité jaune d'or, à l'ébullition solution jaune pâle.
$CaOCl^2$	Précipité brun-jaune ou orange clair.
KCy	Précipité jaune, à l'ébullition solution jaune pâle.

Orangé n° 2. — (Poirrier). — Poudre jaune-orange, solution aqueuse rouge-jaunâtre.

HCl	Précipité brun-jaune soluble à l'ébullition.
AzO^3H	Précipité brun-jaune, à l'ébullition solution et décoloration.
CrO^4H^2	Précipité brun, à l'ébullition se dissout et la liqueur brunit.
NaOH	Rouge foncé.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité rouge brique.
Fe^2Cl^6	Précipité jaune sale soluble à chaud.
Am^2S	Précipité jaune, à l'ébullition solution et décoloration.
$CaOCl^2$	Trouble brun sale, à chaud décoloration.
KCy	A chaud la nuance devient plus foncée.

Matières colorantes brunes.

Brun Bismark. — Poudre vert-noir. — Solution aqueuse brun-jaune.

HCl	Un peu plus jaune.
AzO^3H	Souvent léger précipité brunâtre.
CrO^4H^2	Précipité jaune-brun, plus foncé à l'ébullition.
NaOH	Jaune, précipité orange, à l'ébullition solution jaune.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité jaune-brunâtre.
Fe^2Cl^6	Précipité jaune-brun clair sale, plus foncé à l'ébullition.
Am^2S	Jaune, précipité jaune-brunâtre clair.
$CaOCl^2$	Précipité brun-jaune clair, puis décoloration.
KCy	Comme avec Am^2S.

Brun Havane. — Poudre violet-brun-rouge, solution aqueuse brun-jaune.

HCl	Jaune.
AzO^3H	Jaune.
CrO^4H^2	A l'ébullition rouge-jaune, léger précipité brunâtre.
NaOH	Précipité jaune, solution à l'ébullition, trouble par le refroidissement.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Jaune, à l'ébullition précipité blanc.
Fe^2Cl^6	Jaune-rouge, quelquefois précipité brun-jaune.
Am^2S	Après ébullition, peu à peu précipité verdâtre sale, liqueur idem.
$CaOCl^2$	Précipité jaune, à l'ébullition jaune-brun plus clair.
KCy	Précipité jaune-brunâtre, à l'ébullition solution jaune.

Brun soluble (Durand et Huguenin). — Poudre brune, solution aqueuse brun-rouge.

HCl	Par le repos précipité brunâtre clair.
AzO^3H	Précipité brun rouge, à l'ébullition solution apparente.

CrO^4H^2	Précipité brun-rouge, devenant brun à l'ébullition.
NaOH	Précipité brun clair, solution partielle à l'ébullition, liquide jaune-rougeâtre.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité brun clair.
Fe^2Cl^6	Précipité brun.
Am^2S	Comme avec NaOH.
$CaOCl^2$	Précipité brun-jaune clair, à l'ébullition décoloration (jaunâtre).
KCy	Comme avec NaOH.

Phénicienne. — (*Brun de phényle*). — Poudre brun-jaune, solution alcoolique brun-jaune.

HCl	Jaune, peu à peu précipité brun-jaune.
AzO^3H	A chaud précipité brun-jaune.
CrO^4H^2	Id.
NaOH	Coloration plus vive et plus foncée.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité brun-jaune clair, liquide plus clair.
Fe^2Cl^6	A chaud précipité brun-jaune foncé.
Am^2S	Comme avec NaOH.
$CaOCl^2$	Devient plus clair, à l'ébullition jaune, précipité brun-jaune foncé.
KCy	Comme avec NaOH, plus foncé, tirant plus sur le rouge.

Matières colorantes naturelles.

Extrait de bois rouge. — Fragments brun-rouge foncé, solution aqueuse jaune.

HCl	Rougeâtre	se trouble par le repos.
AzO^3H	Id.	
CrO^4H^2	Jaune-rouge, décoloration.	
NaOH	Rouge carmin.	

AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité rose.
Fe^2Cl^6	Jaune-brun, précipité brun.
Alun	Rougeâtre , précipité rouge par addition de CO^3Na^2.
Am^2S	Jaune.
$CaOCl^2$	Rouge-jaune foncé, décoloration (jaunâtre).
KCy	Rouge.
$Ca(OH)^2$	Rouge.

Extrait de Campêche. — Morceaux noirs brillants, solution aqueuse brun-jaune.

HCl	Plus clair et jaune, précipité rougeâtre par le repos.
AzO^3H	Comme avec HCl, précipité jaunâtre par le repos.
CrO^4H^2	Brun-jaune foncé, précipité brun foncé.
NaOH	Coloration rouge avec des traces de réactif, violette avec un peu plus de NaOH, à l'ébullition brun-violet sale, plus foncé par le repos.
AzH^3	Coloration rouge devenant sale par le repos.
$SnCl^2$	Précipité violet-bleu.
Fe^2Cl^6	Brun-jaune foncé, précipité bleu-violet foncé.
Alun	Rouge, précipité violet par addition d'une goutte CO^3Na^2.
Am^2S	Jaune-rouge.
$CaOCl^2$	Brun-rouge, puis décoloration (jaunâtre).
KCy	Rouge.
$Ca(OH)^2$	Précipité violet-rouge.

Extrait de bois jaune. — Morceaux brun-jaune à éclat cireux, solution aqueuse jaune.

HCl	Devient plus clair, précipité jaune par le repos.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Rouge-jaune, par le repos brun-jaune, précipité brun.

NaOH	Jaune-orange foncé.
AzH^3	Jaune-orange.
$SnCl^2$	Précipité jaune.
Fe^2Cl^6	Brun, précipité vert-olive foncé.
Alun	Par addition d'une goutte CO^3Na^2 précipité jaune clair.
Am^2S	Jaune-orange.
$CaOCl^2$	Brun-jaune, décoloration, précipité brun-jaune clair.
KCy	Comme avec Am^2S.
$Ca(OH)^2$	Jaune-orange.

Extrait de Quercitron. — Morceaux brun foncé à éclat cireux, solution aqueuse jaune.

HCl	Précipité brun-jaune clair.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Rien.
NaOH	Devient plus clair.
AzH^3	Id.
$SnCl^2$	Précipité jaune.
Fe^2Cl^6	Vert-noir, précipité vert-olive.
Alun	Plus pâle, précipité jaune.
Am^2S	Plus jaune.
$CaOCl^2$	Décoloration, précipité jaune clair.
KCy	Plus jaune.
$Ca(OH)^2$	Un peu plus jaune, précipité brun-jaune.

Extrait de graines d'Avignon. — Solution aqueuse jaune tirant sur le brun.

HCl	Devient plus jaune, précipité jaune sale.
AzO^3H	Id.
CrO^4H^2	Jaune-rouge, puis brun-jaune foncé, précipité brun-jaune foncé.
NaOH	Jaune-rouge.
AzH^3	Jaune-rouge plus clair qu'avec NaOH.
$SnCl^2$	Précipité jaune d'or.

Fe^2Cl^6	Vert-noir, puis vert-olive foncé.
Alun	Avec addition CO^3Na^2, précipité jaune-orange foncé.
Am^2S	Comme avec NaOH.
$CaOCl^2$	Jaune-rouge foncé, décoloration, précipité blanc.
KCy	Comme avec NaOH.
$Ca(OH)^2$	Coloration un peu plus vive.

Cachou. — Morceaux bruns, solution aqueuse jaune.

HCl	Par le repos précipité jaune sale peu abondant.
AzO^3H	Précipité brun clair.
CrO^4H^2	Orange foncé.
NaOH	Rouge-jaune, puis rouge-brun.
AzH^3	Idem, mais plus clair.
$SnCl^2$	Précipité jaune clair.
Fe^2Cl^6	Vert-brun olive, à l'ébullition précipité brun.
Alun	Rien.
Am^2S	Un peu plus jaune.
$CaOCl^2$	Brun, décoloration, précipité brun-jaune peu abondant.
KCy	Orange.
$Ca(OH)^2$	Orange.

Détermination de la valeur commerciale des matières colorantes.

L'essai des matières colorantes, au point de vue de leur richesse en principe colorant, ne peut s'effectuer que comparativement avec des types, soit à l'aide d'un colorimètre, soit par voie de teinture. Quant à la recherche des matières ayant pu être introduites frauduleusement dans le produit colorant, nous avons indiqué précédemment, au moins pour les plus importantes, les méthodes généralement employées pour découvrir la fraude.

Colorimétrie. — Il existe divers systèmes de colorimètres,

qui sont tous basés sur les mêmes principes. On fait dissoudre, dans un même volume d'un dissolvant approprié (eau, alcool, etc..), un poids connu de la matière colorante prise comme type ; on introduit chacune de ces solutions dans les deux tubes du colorimètre et, suivant l'appareil dont on dispose, on amène les deux solutions à la même intensité de couleur, soit en faisant varier la longueur de l'un des tubes, soit en ajoutant du dissolvant incolore à la dissolution la plus colorée. Il est ensuite facile de déterminer la valeur de la substance soumise à l'essai par une simple règle de proportion.

Les colorimètres les plus connus sont ceux de Salleron, de Collardeau, de Houton-Labillardière, que l'on peut parfaitement remplacer par deux burettes de Mohr, placées l'une à côté de l'autre. Dans l'une on introduit la solution type, dans l'autre la solution de la matière colorante à essayer. Comme, en général, la teinte de cette dernière est la plus intense, on lui ajoute peu à peu du dissolvant incolore jusqu'à ce que, après avoir rendu la liqueur homogène par l'agitation, les deux tubes présentent exactement la même intensité de nuance.

Essai par voie de teinture. — Pour ces essais on peut faire usage d'une chaudière en cuivre fermée par un couvercle percé de trous d'environ 10 centimètres de diamètre, sur les bords desquels reposent des vases cylindriques également en cuivre. On introduit dans chacun de ces vases 150 ou 200 centimètres cubes d'eau et un poids connu de la matière colorante à essayer et de la même couleur prise comme type ; on plonge alors dans chaque vase des poids égaux de fils de coton convenablement mordançés, on chauffe la chaudière qui a dû être préalablement remplie d'eau et l'on manœuvre chaque échevette, pendant tout le temps de l'opération, sur une baguette de verre reposant sur les bords du vase. La teinture terminée, on lave les échevettes et l'on compare les nuances obtenues. On arrive ainsi à obtenir des

renseignements assez exacts, non seulement sur la richesse en principe colorant de la substance à essayer, mais encore sur les nuances qu'elle est capable de fournir en teinture.

Essai des couleurs d'aniline. — D'après M. Stamm, l'essai des couleurs d'aniline peut être effectué d'une façon très exacte par l'emploi de l'hydrosulfite de sodium. Ce chimiste a reconnu, par l'expérience, qu'une molécule des diverses matières colorantes dérivées de l'aniline exigeait, pour se décolorer, la même quantité d'hydrosulfite de sodium que celle nécessaire pour réduire deux molécules de sulfate de cuivre ammoniacal. L'essai s'effectue exactement comme nous l'avons indiqué pour le dosage de l'indigotine par la méthode de M. Muller. Il suffit de remplacer le flacon à trois tubulures par un ballon, d'environ 250 centim. cubes de capacité, fermé par un bouchon percé de trois trous, dont l'un est traversé par un petit tube sur lequel on peut adapter une burette de Mohr et dont les deux autres sont destinés à faire passer dans le ballon un courant d'acide carbonique ou de gaz d'éclairage. On prépare une solution de la matière colorante à essayer en faisant dissoudre, dans un litre d'eau, un ou deux décigrammes de cette matière : on en prend 100 centimètres cubes que l'on introduit dans le ballon, on porte le tout à l'ébullition, en faisant passer dans la liqueur un courant de gaz pour chasser tout l'air de l'appareil, puis on y fait tomber, peu à peu, la solution d'hydrosulfite de sodium jusqu'à décoloration. On répète la même expérience sur une solution de la même matière colorante pure prise comme type et, par une règle de proportion, il est facile de déduire de ces deux essais les richesses relatives des deux couleurs.

De la détermination des matières colorantes fixées sur les fils de coton.

Recherche du mordant. — On incinère une certaine quantité de coton, soit 8 à 10 grammes, dans une capsule de

platine ou de porcelaine jusqu'à ce que toute la matière charbonneuse ait disparu.

Si la cendre est légère et peu cohérente, on peut en conclure à l'absence de mordant minéral ; souvent même, dans ce cas, la cendre, sous l'influence d'une température plus élevée, fond et ne produit, sur le fond de la capsule, qu'une tache à peine appréciable. Il y a lieu alors de rechercher dans le coton la présence du tannin. Il suffit pour cela, si la nuance n'est pas trop foncée, de plonger un fragment de l'écheveau dans une solution étendue de perchlorure de fer. Si le tannin a été employé comme mordant, on voit bientôt apparaître sur le coton une nuance d'un brun noirâtre plus ou moins intense.

Si, au contraire, le coton a été mordançé avec un sel métallique, la cendre est volumineuse et présente l'aspect d'une sorte de squelette, dans lequel on peut reconnaître la forme primitive des fils.

Les substances minérales employées en teinture comme mordants sont peu nombreuses et peuvent se reconnaître facilement à l'aide de quelques réactions très simples.

Alumine. — Cendres blanches, solubles dans l'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée donne, par l'ammoniaque, un précipité blanc gélatineux.

Fer. — Cendres brun-rouge, solubles dans l'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée précipite en rouge-brun par l'ammoniaque.

Alumine et fer. — Cendres brunes plus ou moins jaunâtres, suivant les proportions relatives des deux métaux. Pour les séparer, on fait fondre les cendres dans un creuset d'argent avec un peu de potasse caustique. Après fusion tranquille, on reprend par l'eau bouillante et filtre. L'oxyde de fer reste sur le filtre sous forme d'un dépôt rouge-brun. La liqueur filtrée, acidifiée d'acide chlorhydrique, donne, par l'ammoniaque, un précipité blanc gélatineux d'alumine.

Etain. — Cendres blanches, très peu solubles dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'acide nitrique. Fondues

avec un peu de carbonate de soude, elles deviennent solubles dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur, étendue d'eau, précipite en brun par l'hydrogène sulfuré.

Alumine et étain. — Cendres blanches, en partie solubles dans l'acide nitrique. La liqueur filtrée donne, par l'ammoniaque, un précipité blanc gélatineux d'alumine. Pour constater la présence de l'étain, il suffit de soumettre le résidu insoluble à un traitement identique à celui indiqué précédemment.

Plomb. — Cendres jaune foncé, solubles dans l'acide nitrique ; la liqueur filtrée, étendue d'eau, précipite en jaune une solution de bichromate de potasse.

Chromate de plomb. — Masse fondue brun-rouge, chauffée au chalumeau sur un morceau de charbon, elle donne des globules de plomb métallique.

Manganèse. — Cendres brunes ; fondues avec un peu de carbonate de soude et de salpêtre, elles donnent une masse d'un beau vert bleuâtre, soluble dans l'eau et devenant rouge par l'action des acides.

Alumine et cuivre. — Cendres grisâtres, solubles dans l'acide nitrique. La liqueur filtrée, saturée par de l'ammoniaque, prend une couleur bleue, en même temps qu'il se forme un précipité gélatineux d'alumine.

Chrome. — Cendres vertes ; fondues avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre, elles donnent une masse soluble dans l'eau qui, par addition d'une solution d'un sel de plomb, donne un précipité jaune.

Recherche de la matière colorante.

On dispose dans des verres de montre, reposant sur une feuille de papier blanc, de petits fragments de l'écheveau à essayer que l'on imbibe d'un excès de réactif.

Il est toujours utile d'effectuer un essai comparatif sur du coton teint avec la même matière colorante que celle que l'on suppose avoir servi à la coloration dont on cherche la nature. Le travail se trouve ainsi considérablement simplifié et les résultats auxquels on arrive acquièrent un degré de certitude beaucoup plus grand.

Couleurs rouges

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Alizarine	rouge brun, la nuance revient à l'eau	rien	rien	rouge brun, liqueur rouge
Fuchsine.....	jaune	se décolore	se décolore	jaune brun
Eosine.....	jaune	jaune, liqueur jaune fluoresc.	jaune, liqueur rose fluoresc.	jaune brun
Méthyléosine	jaune	rose, liqueur rose fluorescente	rose, liqueur rose fluorescente	jaune
Erythrosine .	jaune brun	rose, liqueur rose	rose, liqueur rose	jaune
Phloxine.....	jaune	rose, liqueur rose	rose, liqueur rose	jaune
Ponceau	rouge jaunâtre	rouge jaunâtre, brun	rouge jaunâtre brun	cramoisi
Safranine....	bleu	rien	rien	vert
Ecarlate de Biebrich....	»	»	»	vert bleu ou violet (1)
Bois rouge ..	rouge jaunâtre	rouge violacé	rouge violacé	brun
Rouge au santal.....	brunit un peu	brun sale	brun violacé	brun
Rose de carthame.....	décoloré	couleur chair	jaune pâle	décoloré

Couleurs violettes

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Violet d'alizarine.....	brun rougeâtre	rien	rien	rouge brun
Galléine.....	brun rougeâtre	rien	rien	jaune brun
Violet de Paris et violet de méthylaniline	jaune	rien	violet rougeâtre	jaune décoloré
Violet au campèche .	rouge	rouge violacé	brun, liqueur rougeâtre.	rouge

(1) Vert, avec dérivés sulfoconjugués dans le noyau benzénique.
bleu — — dans les deux groupes.
violet — — dans le groupe naphtol.

Couleurs bleues

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Bleu d'alizarine.....	violet	rien	rien	bleu verdâtre
Bleu méthylène.....	vert d'eau	bleu violet	violet rouge	vert
Bleu alcalin .	vert d'eau	se décolore	brun	brun rouge
Bleu marine.	violet, liqueur vert-bleu	se décolore	brun	brun rouge
Bleu de diphénylamine. .	rien	se décolore	brun rouge	brun rouge
Bleu d'induline.....	rien	violet bleu foncé	violet rougeâtre	rien
Bleu indigo..	rien	rien	rien	bleu verdâtre
Bleu au campêche.....	rouge	rouge violacé	liqueur rougeât.	rouge
Bleu de Prusse.....	»	»	jaune	»

Couleurs vertes

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Vert malachite.....	jaune	se décolore	se décolore lentement	jaune
Céruléine....	brun sale	rien	rien	brun sale
Vert méthyle	jaune	se décolore	se décolore	jaune
Vert acide...	jaune	se décolore	se décolore lentement	jaune
Vert au chromate de plomb et indigo.....	vert jaunâtre	rien	bleu verdâtre	jaune vert sale
Vert au bois jaune et indigo.....	bleu, liqueur jaune	bleu, liqueur jaune	bleu verdâtre liqueur jaune.	jaune vert sale, liqueur jaune

Couleurs jaunes et oranges

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Nitroalizarine	rien	rien	rien	rien
Chrysoïne	orange	rien	jaune rouge	jaune rougeâtre
Chrysoïdine	rouge brique	rien	se décolore	jaune brunâtre
Coralline jaune	jaune	rouge	rouge	jaune brun
Orangé	rouge	jaune rougeâtre	orange rouge	rouge
Bois jaune et quercitron	rien	jaune brun	jaune brun	brun
Rocou	brun rouge	rien	rien	bleu
Jaune au chrome	décoloré, liqueur jaune	rien	rien	jaune verdâtre
Rouille	décoloré, jaune paille.	rien	rien	peu altéré

Couleurs brunes

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Brun d'aniline	rouge brun	rien	rien	brun
Brun au santal	rien	brun noir	brun violacé, grisâtre	rouge brun
Cachou	rien	rien	rien	rien
Grenat d'alizarine	jaune brun	rien	rien	rouge
Grenat de nitroalizarine	jaune brun	rien	rien	rouge orange
Grenat de naphtylamine	bleu sale	rien	rien	bleu verdâtre
Bistre de manganèse	décoloré	rien	rien	rien

Couleurs grises et noires

	Acide chlorhydrique.	Ammoniaque	Soude au 1/10	Acide sulfurique
Gris et noir au campêche.....	rouge	rien	violet sale	rouge
Gris et noir au fer et tannin.....	jaune décoloré	rien	gris ou noir, brunâtre	jaune décoloré
Gris et noir d'aniline...	rien ou verdâtre	rien	rien	rien

RAMIE

OU

CHINA-GRASS

RAMIE [1]

La Ramie est une plante vivace, originaire de l'Inde ou de la Chine, appartenant à la famille des *Urticées* et au genre *Bœhmeria*. Il en existe un assez grand nombre d'espèces différentes, mais les deux seules qui présentent de l'intérêt, au point de vue industriel, sont : le *bœhmeria utilis* ou *tenacissima*, qui croît dans les régions tropicales et le *bœhmeria nivœa* ou *candicans*, que l'on rencontre dans les régions plus tempérées.

La première espèce fournit les fibres les plus douces, les plus résistantes et les plus fines, mais ne peut prospérer que dans les régions chaudes où les irrigations sont abondantes. Son caractère, essentiellement arbustif et sa tendance à la lignification, en rendent la décortication assez difficile.

La seconde espèce, encore appelée ortie blanche, ortie de chine ou china-grass, est l'espèce la plus cultivée. Elle est plus robuste que l'urtica tenacissima et peut supporter des froids assez élevés. Elle se plaît dans toutes les régions où prospère l'olivier et, même en dehors de cette limite, elle peut encore fournir des résultats avantageux.

Elle pousse par touffes de $1^{m}00$ à $1^{m}50$ de hauteur, formées de tiges, grosses seulement de 5 à 6 millimètres,

(1) Bibliographie. — R. de la Sagra, 1869, Paris. — J. F. Watson, 1875. Londres. — Vétillard, 1876, Paris. — Goncet-de-Mas, 1877. Paris. — *Encyclopédie Britannique*, Edimbourg. — *Journal de la Société des Arts*. Londres. — *Textile manufacturer*, Manchester. — *Spon's Encyclopedy*. — *Etude sur la ramie*, A. Renouard. — *Note sur diverses modifications du china-grass en teinture*, E. Blondel (*Société industrielle de Rouen*, 1881, p. 457). — *Matières premières*, G. Pennetier, p. 424. — Dr Decaine.

droites et sans nœuds, quand elles croissent très voisines l'une de l'autre.

De temps immémorial, la ramie est cultivée, pour sa fibre, par les peuples de l'extrême Orient. Elle croit abondamment en Chine, au Japon, aux îles Philippines, à Java, Sumatra, à Siam, en Indo-Chine et dans plusieurs des provinces du Bengale.

Les Chinois n'emploient pas d'autre matière pour la fabrication de leurs cordes et de leurs filets de pêche, à cause de la propriété qu'elle possède d'être incorruptible à l'eau et à l'humidité. Ils en font également leurs vêtements habituels, à cause de sa solidité, et en fabriquent des étoffes qui peuvent rivaliser avec la soie. Ces étoffes sont connues depuis longtemps sous le nom de *soieries de Canton*.

Actuellement, la ramie est cultivée avec succès en Amérique, dans la Louisiane, la Californie, la Martinique, la Jamaïque, la Trinité ; en Egypte, en Algérie surtout dans la province d'Oran ; enfin elle commence à se propager dans le midi de la France spécialement dans les départements de Vaucluse et des Alpes-Maritimes.

Culture de la Ramie (1).

La ramie ou urtica nivea, se multiplie facilement par toutes les méthodes, soit par semis, soit, plus économiquement et plus rapidement, par boutures ou éclats de racines.

En Chine, où sa culture a été pratiquée longtemps avant l'introduction de ce précieux textile en Europe, la reproduction de la plante s'effectue par semis.

La graine, mélangée de terre humide, est semée à la surface du sol au-dessus duquel on établit une charpente lé-

(1) Nous devons à M. Charles Rivière, directeur du jardin botanique d'Alger, la plupart des renseignements sur la culture de la ramie.

gère que l'on recouvre d'une natte mobile que l'on enlève la nuit.

Quand les jeunes plantes ont atteint 1 ou 2 pouces de hauteur, on les repique dans un sol plus dur, à 4 pouces de distance les unes des autres.

Depuis l'introduction de la ramie en Europe, en Algérie et en Amérique, on a fait, sur sa culture, de nombreux essais. L'expérience a démontré que la fibre atteint son maximum de qualité lorsque le plant est très-serré. Les tiges poussent alors droites et sans nœuds ; elles conservent une écorce épaisse et verte et la moissonneuse les fauche sans la moindre difficulté. Le soleil ne pouvant traverser cette masse touffue de feuillage, la terre conserve sa fraîcheur et entretient d'autant mieux la végétation. Quant aux herbes, elles sont étouffées et disparaissent complètement.

La ramie, étant une plante rustique, très vivace et ayant de profondes racines, est peu difficile sur la nature du sol. Les terrains légers, silico-argileux, sablonneux ou d'alluvion, sont ceux qui lui conviennent le mieux. Elle s'accommode encore assez bien des sols argilo-calcaires, mais une trop forte proportion d'argile lui est nuisible. Elle préfère les endroits frais ou pouvant être irrigués, mais l'eau saumâtre lui est défavorable.

Sa culture est très simple. Le terrain est d'abord préparé par un profond labour et on y plante directement, en place et à demeure, les sections ou tronçons de rhizômes à $0^{m}30$ ou $0^{m}40$ en tous sens. Les plants, issus de semis et d'au moins un an d'âge, ou les forts éclats ou divisions de vieilles souches, peuvent être plantés à une distance de $0^{m}30$ en tous sens, soit 40.000 à l'hectare.

Dans tous les pays tempérés, la plantation a lieu du 15 novembre au 15 février.

Au début de la plantation, il est indispensable de sarcler et biner, pour empêcher l'envahissement des mauvaises herbes ; mais, au bout d'une année, ce travail devient inutile, les plants se touchant par leurs expansions foliacées et

étouffant toute végétation dans le sol, au-dessous d'eux. Les feuilles, laissées sur la terre au moment de la récolte des tiges, forment un engrais presque suffisant ; néanmoins, une fumure faite de temps à autre ne peut qu'améliorer notablement la production.

La plantation une fois faite, la culture peut se prolonger pendant quinze ans sur un même sol, sans plantation nouvelle.

Les récoltes, c'est-à-dire le nombre de coupes, que l'on peut effectuer sur une plantation, sont subordonnées au traitement de la tige en *sec* ou en *vert*.

Dans le traitement en sec, il convient d'attendre une maturité plus complète de la tige et, dans ce cas, il serait difficile d'obtenir normalement plus de deux coupes.

Dans le traitement en vert, tel que le font les Chinois et qui, jusqu'à présent, semble le plus avantageux, le nombre de coupes dépend surtout de l'abondance de l'irrigation. Le nombre de quatre coupes semble, dans ce cas, être la moyenne à laquelle on arrive généralement dans toutes les cultures du bassin Méditerranéen. Dans le centre de la France, on ne peut guère obtenir que deux coupes.

D'après M. Berthet et diverses personnes qui se sont occupées de la culture de la ramie aux Etats-Unis, la récolte doit commencer lorsque les pieds des tiges commencent à brunir ; on coupe alors, à l'aide d'un instrument bien tranchant, la plante aussi près de terre que possible ou à une hauteur de trois à quatre pouces.

On admet, en général, qu'une plantation de deux ou trois ans donne, par coupe et par hectare, 1.000 kilogrammes de filasse. Ces rendements varient du reste avec le climat et la nature du sol. Ainsi, dans une culture bien soignée, on peut avoir jusqu'à cent tiges par mètre carré, ce qui représente un million de tiges par hectare, or, comme chaque tige peut fournir environ deux grammes de filasse, le rendement peut donc atteindre 2000 kilogrammes par coupe et par hectare.

Décortication de la Ramie.

La ramie, vu la proportion trop considérable de matières pectiques qu'elle renferme et dont la fermentation détruirait les fibres textiles, ne peut supporter, comme le lin et le chanvre, l'opération du rouissage. Il faut, pour séparer la fibre des parties ligneuses, avoir recours à des moyens mécaniques.

Dans les pays de l'Extrême-Orient, où la main-d'œuvre est à vil prix, cette décortication se fait à la main.

Lorsque les tiges viennent d'être coupées, les Chinois, après avoir fendu la tige longitudinalement, en enlèvent l'écorce à l'aide de couteaux en fer ou en bambou. Ils raclent ensuite les fibres de façon à enlever l'épiderme, puis les plongent quelque temps dans l'eau bouillante. Pour blanchir les rubans, ainsi obtenus, on les abandonne alors, pendant quelques jours, sur la terrasse des habitations, à l'action alternative du soleil et de la rosée. Un bon ouvrier chinois peut produire ainsi environ 750 grammes de filasse par jour. Dans d'autres parties de la Chine, les fibres, après avoir été réunies en paquets, sont mises à tremper dans de la lessive de cendres de bois de murier, lavées, puis mises à sécher au soleil, après quoi on les fait bouillir avec de l'eau et de la chaux. On les lave et sèche de nouveau, et on répète le même traitement jusqu'à ce qu'elles soient blanches.

Aux Indes, le traitement que l'on fait subir aux fibres, avant de les envoyer en Angleterre, est beaucoup plus simple. On brise les tiges par le milieu et, séparant l'épiderme du bois proprement dit, on met immédiatement l'écorce à tremper dans l'eau pendant quelques heures pour la ramollir. On la racle des deux côtés, on la fait sécher et on l'expédie dans cet état.

En France, comme dans nos colonies, et pour une exploitation en grand, ces procédés primitifs ne peuvent être uti-

lisés et il est nécessaire d'avoir recours à une machine pour opérer la séparation de la partie textile.

Depuis une quinzaine d'années, on s'est beaucoup occupé en Angleterre, en Amérique et en France de trouver une machine à décortiquer la ramie, soit à l'état sec, soit à l'état vert. Un grand nombre ont été inventées pour effectuer cette décortication, sans compter les broyeuses à lin qu'on a cherché à appliquer à ce même travail. Toutes ces machines doivent réaliser un double but : en premier lieu, séparer l'écorce de la tige, puis enlever de l'écorce, la pellicule mince et colorée qui la recouvre, ce qu'on ne peut faire que par un mode de grattage tout particulier.

En règle générale, ces machines sont de deux sortes : celles qui décortiquent la ramie sèche et celles qui écorcent les tiges lorsqu'elles sont vertes.

Parmi les premières, on peut citer celle de M. Rolland, celle de M. Favier et celle de M. Roguet ; parmi les autres, dont plusieurs ont obtenu une récompense du gouvernement anglais de l'Inde, celle de MM. John et David Grieg, celle de M. Nagoua qui a été inventée à la Nouvelle-Orléans par M. A. Berthet en 1870, celles de M. van der Ploeg, de M. Cameron, celles de M. Ferguson de Baltimore, de MM. Labérie et Berthet à la Nouvelle-Orléans, et enfin celle de M. A. Berthet de Rouen qui a été construite, pour la première fois, en 1881-1882 et qui présente, sur toutes les autres, l'avantage de nettoyer mécaniquement les fibres sur toute leur longueur, sans que les mains de l'ouvrier n'aient à y intervenir à aucun moment de l'opération.

La machine de M. A. Berthet (fig. 17) se compose essentiellement d'une longue porteuse sans fin et de deux paires de cylindres cannelés, servant à broyer les tiges au fur et à mesure de leur avancement. Ce broyage a pour but de casser et de désagréger toute la partie ligneuse. Les tiges, ainsi préparées, sont amenées en contact avec un tambour portant un certain nombre de couteaux à sa circonférence et tournant très juste dans un coursier en bois. Comme,

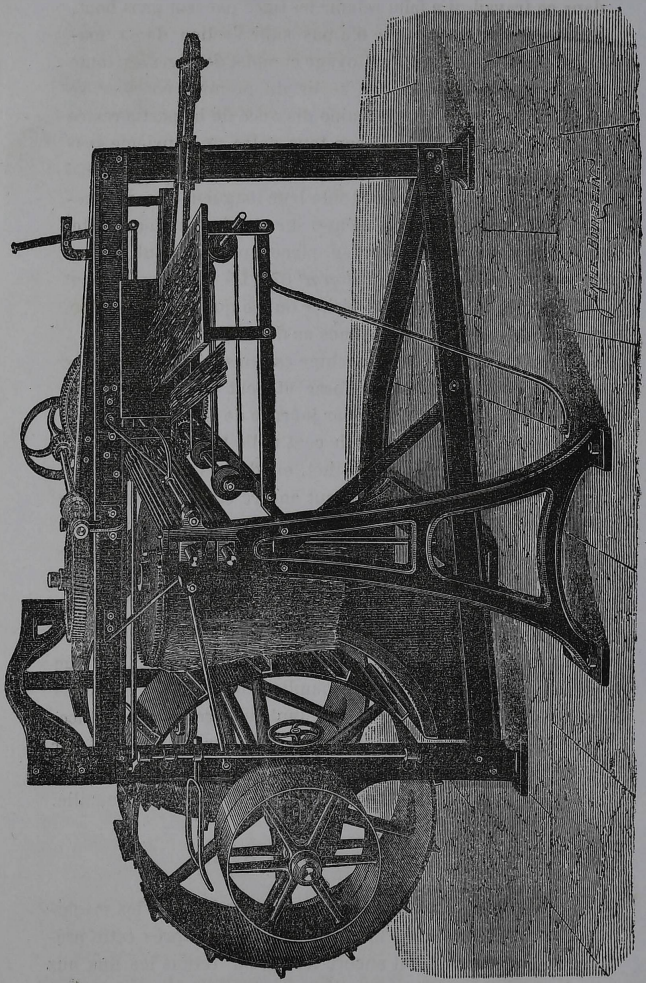


Fig. 17. — Machine à décortiquer la ramie, de M. Berthet.

dans ce travail, il a fallu retenir les tiges par leur gros bout, il s'ensuit que cette partie n'a pas subi l'action de la machine. Afin d'obtenir un nettoyage complet des tiges sur toute leur longueur, celles-ci, au sortir du premier coursier, se trouvent saisies à une certaine distance de la partie restée intacte qui vient passer à son tour entre un deuxième système de tambour et de coursier. Les fibres se trouvent ainsi parfaitement nettoyées sur toute leur longueur et sont amenées, par la machine elle-même, sur une longue fourchette, sur laquelle elles viennent se placer parfaitement droites et sans *emmêlage* (*échantillon n°* 67). Là un ouvrier vient les prendre pour les faire sécher ou, ce qui est préférable, en former des paquets destinés au dégommage.

La production de cette machine est considérable, elle exige environ deux chevaux de force et peut fournir aisément 200 kilogrammes de filasse par journée de dix heures, ce qui représente la décortication de cent mille tiges de ramie.

La machine de M. A. Berthet, en dehors de la décortication des tiges de ramie, peut encore être utilisée pour le *nettoyage* des diverses variétés de feuilles d'agave, dont l'une, connue sous le nom de chanvre de Sisal, est employée dans la corderie, et l'autre, que l'on désigne sous le nom de chanvre de Tampico, sert à la confection des brosses; enfin elle s'applique également au traitement des feuilles de bananier, avec lesquelles on obtient une filasse, connue sous le nom de chanvre de manille, dont on se sert pour la confection des cordages nécessitant une grande résistance. Son rendement, dans ces nouvelles conditions, est, par journée de dix heures, d'environ 400 à 600 kilog. en filaments d'agave et de 300 à 400 kilog. en chanvre de manille.

Dégommage de la Ramie.

Quelque parfait que soit le travail produit par les machines à décortiquer, les filaments de ramie, après cette première opération, sont encore fortement réunis les uns aux

autres par une matière gommo-résineuse qu'il importe d'éliminer, pour rendre le produit propre à être soumis aux opérations de la filature.

La ramie brute, telle qu'elle sort de la machine à décortiquer, est d'abord liée, assez lâche, par paquets de moyenne grosseur que l'on soumet, après les avoir ramollis par un séjour de vingt-quatre heures dans l'eau chaude, à l'action d'une lessive bouillante de soude caustique à 2° ou 3° B. On peut faire usage, pour ce traitement, d'une lessiveuse à air libre dans le genre de celles dont on se sert pour le débouillage des cotons en écheveaux. Mais comme, par suite de l'ébullition de la liqueur, il se produit dans toute la masse un mouvement un peu violent qui peut mêler les filaments les uns aux autres, il est préférable de faire usage de chaudières à débouillir sous pression. Avec ces appareils, la lessive circule d'une façon régulière dans toute la masse des paquets de ramie et, ne donnant naissance à aucun mouvement tumultueux du liquide, laisse les filaments parfaitemement parallèles entre eux, ce qui est une condition essentielle pour la bonne marche des opérations ultérieures de la filature.

Au bout de quatre ou cinq heures, on laisse écouler la lessive qui est fortement colorée en brun et on recommence un second traitement identique avec de la lessive caustique au même degré.

Après le débouillage, on soutire la lessive et on soumet les paquets de ramie à un lavage énergique, d'abord dans la chaudière, puis à l'eau courante. Le déchet est d'environ 35 à 40 0/0.

Le dégommage est alors terminé et, si l'opération a été bien conduite, les fibres doivent présenter une nuance légèrement jaunâtre et ne plus avoir aucune adhérence les unes avec les autres.

Si la filasse ainsi obtenue, ne doit pas être blanchie, il n'y a plus qu'à lui donner un bain de savon et la faire sécher. Malgré l'action énergique des deux bains de lessive

de soude caustique bouillante, les fibres ne perdent rien de leur solidité.

Ce procédé que nous ne faisons qu'indiquer, nous a toujours donné de très bons résultats, aussi bien pour le dégommage de la ramie chinoise que pour les rubans de ramie, tels que les fournit la machine de M. A. Berthet; le prix de revient du dégommage, effectué par cette méthode, est d'environ 0 fr. 10 par kilogramme de produit brut.

La filasse, après son dégommage, par le procédé que nous venons de décrire, présente une légère teinte jaunâtre; elle est en général employée dans cet état; cependant, dans certains cas, il peut être utile de la blanchir avant de la filer. Ce blanchiment peut s'effectuer comme celui du coton.

Les paquets de filasse, bien lavés, sont déposés dans une cuve avec une solution de chlorure de chaux à 3/4 ou 1° B. On peut se servir avec avantage, pour cette opération, des appareils que nous avons décrits précédemment pour le passage en chlore des écheveaux de coton. Au bout de deux ou trois heures, on laisse écouler l'eau de chlore. On fait circuler dans la cuve un courant d'eau jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu, puis, sans déranger les paquets de filasse, on remplit la cuve d'eau acidulée d'acide chlorhydrique à 1° B. Deux ou trois heures après, on soutire la liqueur acide, on lave les paquets de ramie à grande eau et il n'y a plus, pour les adoucir, qu'à leur donner un bain de savon et les faire sécher.

L'échantillon de ramie n° 68 a été dégommé et blanchi par la méthode que nous venons d'exposer.

On a encore proposé, pour donner plus de brillant et de souplesse à la fibre de la passer, après son dégommage ou son blanchiment, dans des bains faibles de glycérine ou d'huile, mais un bain de savon, à 5 gr. par litre, est préférable et a en outre l'avantage de faciliter les opérations du peignage et de la filature.

Caractères des fibres de Ramie.

Les fibres de ramie n'ont pas une structure régulière dans toute leur longueur. Leur surface, considérée dans une même fibre, est tantôt lisse, tantôt recouverte de stries longitudinales ou contournées en spirales allongées; les extrémités sont plus ou moins obtuses; le canal central, très irrégulier en diamètre, large en certains endroits et disparaissant complètement en d'autres, est également vide ou rempli de granulations, suivant le point considéré.

La largeur des brins varie avec la variété d'où ils proviennent. Elle est beaucoup plus grande dans le *B. nivea* où elle mesure $0^{mm},055$ en moyenne que dans le *B. utilis* chez lequel elle ne dépasse guère $0^{mm},015$. D'un autre côté, le diamètre, commençant à diminuer assez loin des extrémités de la fibre, diffère considérablement selon qu'on considère le milieu ou un point plus ou moins éloigné des deux bouts (1).

D'après M. Ozanam, la longueur des fibres de ramie peut atteindre jusqu'à 25 centimètres ; ce textile ne le cède sous ce rapport qu'à la soie, comme on peut le voir d'après le tableau suivant, dans lequel nous avons consigné les diamètres et les longueurs des principales fibres végétales.

	Diamètre	Longueur
B. nivea.	$0^{mm}.055$	6 à 25 centimètres
B. utilis.....	0.015	
Lin.....	0.007 à 0.024	3 à 5 —
Chanvre.....	0.010 à 0.054	3 à 4 —
Coton.....	0.006 à 0.028	1 à 5 —

Sous le rapport de la densité, la ramie tient le milieu

(1) *Matières premières.* — G. Pennetier. p. 425.

entre le lin et le coton ; en outre, vu la longueur de ses fibres elle nécessite, pour être transformée en fil, de grosseur égale, une torsion d'un tiers moins grande que celle qu'exige le lin et moitié moins considérable que celle que nécessite le coton, ce qui présente un grand avantage à la filature. Enfin, sous le rapport de la résistance à la traction, elle l'emporte sur toutes les autres fibres végétales.

Nous avons du reste réuni ces divers résultats dans les tableaux suivants :

	numéros.	Longueur de fils au kilogramme	Force dynanométrique	Torsion au centimètre
Ramie.....	50	50.000m.	550	4.6
Lin.....	82	50.000	480	7.4
Coton.....	25	50.000	325	8.2

	numéros.	Même grosseur de fil et longueur au kilog.	Force dynanométrique.
Ramie.....	50	50.000m.	550
Lin.....	62	37.770	515
Coton.....	34	68.000	250

	Retord 3 fils avec n° correspondant.	Force dynanométrique.
Ramie.....	50	2400
Lin.....	82	1970
Coton.....	25	1675

	Retord 3 fils avec n° correspondant	Force dynanométrique
Ramie.....	N° 50 retord 3 bouts	2.400
Lin.....	N° 62 —	2.270
Coton.....	N° 34 —	1.350

Enfin le china-grass se distingue encore, par son brillant, de toutes les autres fibres d'origine végétale. Après l'opération du dégommage, ce textile se présente sous forme de rubans à reflets argentés (*échantillon n°* 68), que le peignage transforme en longs filaments ayant l'aspect de la soie (*échantillon n°* 69).

Malheureusement, par les effets ultérieurs de la filature, c'est-à-dire par la torsion, la majeure partie du brillant inhérent à la fibre disparaît (*échantillon n°* 70).

Cependant les fils ainsi obtenus permettent encore d'obtenir de très belles étoffes, d'aspect soyeux, comme le montre *l'échantillon n°* 71 que nous devons à l'obligeance de M. Goulon de Rouen, qui, le premier et le seul encore en France, fabrique de très beaux tissus de china-grass pur.

Teinture de la Ramie.

La ramie, comme tous les textiles d'origine végétale, ne possède, par elle-même, aucune affinité pour les matières colorantes. Elle se rapproche sous se rapport du coton, aussi tous les procédés de teinture, employés pour ce dernier, sont-ils également applicables à la ramie.

Mais, vu le brillant remarquable et la souplesse de ce textile, qui, avec sa solidité, constituent ses caractères les plus importants et qu'il est indispensable de lui conserver, on éprouve, lorsqu'il s'agit de le soumettre aux opérations de la

teinture, certaines difficultés que l'on ne rencontre pas avec le coton.

La nature des couleurs ou des mordants, employés pour leur fixation, paraît jouer dans ce cas un rôle considérable.

Les couleurs minérales, telles que les jaunes et oranges de chrome, les nuances rouille à l'oxyde ferrique, enlèvent à la fibre tout son brillant. Le jaune au sulfure de cadmium donne au contraire un tout autre résultat ; la fibre conserve, en effet, quelle que soit l'intensité de la nuance jaune obtenue, son brillant et sa souplesse naturels et cette couleur est remarquable par la transparence et la vivacité des tons qu'elle fournit.

Les rouges et violets d'alizarine à l'acide sulforicinique font perdre à la fibre presque tout son brillant. D'après M. Blondel, il faudrait attribuer cette modification à l'influence des acides gras. Cependant, si au lieu d'employer l'alizarine comme matière colorante, on fait usage, tout en conservant le même mordant, d'une couleur d'aniline (fuchsine, violet ou bleu d'aniline) les résultats ne sont plus les mêmes. La fibre, après teinture, a conservé tout son brillant, ce qui semble indiquer que les mauvais résultats, obtenus avec l'alizarine, dépendent plutôt de la matière colorante elle-même ou des nombreuses manipulations auxquelles la ramie doit être soumises dans ce procédé de teinture, que de la présence, sur la fibre, d'une minime quantité de principes gras.

Les nuances obtenues avec le cachou sont aussi sans éclat.

Le bleu d'indigo, les noirs et gris au campêche enlèvent également à la fibre la majeure partie de son brillant.

Les gris et surtout les noirs d'aniline, obtenus par les procédés à froid que nous avons indiqués précédemment pour la teinture du coton, donnent de meilleurs résultats.

Mais, de toutes les couleurs, ce sont encore celles dérivées de la rosaniline, et les couleurs azoïques qui semblent

les plus aptes à conserver à la fibre la plus grande partie de son éclat. Comme mordants, on peut faire usage du tannin ou de l'alumine et les procédés de teinture sont exactement les mêmes que ceux employés dans la teinture du coton.

Certaines de ces couleurs, comme les violets d'aniline, semblent même accroître le brillant de la fibre, ce qui paraît indiquer une action spéciale de la matière colorante, indépendante des méthodes employées par sa fixation.

Quant aux matières colorantes dérivées des phtaléines, telles que les éosines, phloxines, etc., elles font disparaître la presque totalité du brillant de la fibre si l'on a fait usage de l'oxyde de plomb comme mordant. Dans ces conditions, la ramie, après teinture, présente un ton terne et mat semblable à celui du coton.

Enfin, d'une façon générale, signalons que les fibres de ramie, lorsqu'elles sont soumises à la teinture, conservent d'autant plus leur brillant, que la proportion de matière colorante fixée est moins considérable et que la nuance est moins foncée.

Si au lieu de soumettre la ramie aux opérations de la teinture après la filature, c'est-à-dire, lorsque ses filaments sont réunis entre eux par l'effet d'une torsion plus ou moins prononcée, on la teint immédiatement après son dégommage, pour la soumettre ensuite au peignage, on observe qu'elle conserve alors la totalité de son brillant. On obtient ainsi un produit dont l'éclat est comparable à celui de la soie (*échantillons n*os 72, 74, 76). Sous l'influence de la torsion à laquelle ces filaments sont ultérieurement soumis pour être transformés en fils, propres au tissage, leur brillant se trouve un peu amoindri, mais est cependant encore sensiblement supérieur à celui que l'on peut obtenir en soumettant le china-grass, préalablement filé, aux opérations de la teinture. On évite en outre la raideur que les fils de ramie acquièrent toujours lorsqu'on les fait sécher après les avoir imprégnés d'eau. Le peignage, en séparant les fibres,

rend en effet à la matière toute la souplesse dont elle est susceptible.

M. A. Berthet, qui s'occupe depuis longtemps de la filature et du tissage de la ramie, a pu constater qu'il y avait avantage à effectuer la teinture immédiatement après le dégommage. Le fil est plus beau, plus brillant et conserve un toucher laineux. Le seul inconvénient que présente cette modification, apportée aux opérations ordinaires, est la difficulté de bien faire pénétrer également la matière colorante dans toute l'épaisseur de la portion de ramie à teindre, dont, assez souvent, les filaments sont fortement adhérents les uns aux autres. Mais c'est là un inconvénient qu'il sera facile de vaincre en soumettant la matière, avant la teinture, à une opération mécanique destinée à ouvrir toutes ses parties et permettre ainsi aux bains de teinture de pénétrer uniformément dans toute son épaisseur.

Se plaçant à un autre point de vue, M. Blondel a proposé, pour rendre aux fibres plus ou moins modifiées par les opérations de la teinture, leur transparence et leur éclat, de les soumettre à un beetlage énergique. La fibre reprend ainsi, en général, la plus grande partie de son brillant, mais se trouve déformée et aplatie ; peut-être, pourrait-on obvier à ces inconvénients en remplaçant le beetlage par un lustrage, analogue à celui auquel on soumet les écheveaux de soie.

Mais, dans tous les cas, malgré la modification avantageuse qui résulte de cette action mécanique, les effets obtenus restent encore subordonnés à la nature même de la matière colorante déposée sur la fibre.

Ainsi les couleurs, comme le rouge d'alizarine, qui assimilent toujours inévitablement une petite quantité d'acide gras, de même que les couleurs savonnées, prennent, par l'action du beetlage, un aspect plaqué du plus mauvais effet.

Le jaune de chrome empâte la fibre, qui reste, malgré l'opération mécanique subséquente, toujours plastique et peu brillante.

Les couleurs bleu indigo, bleu au ferrocyanure, probablement à cause de la nature propre de la laque colorée qui les composent, acquièrent au beetlage un très bel aspect.

Les couleurs chromées au cachou et au campêche sont moins rebelles qu'on était en droit de le supposer, en raison de la propriété qu'elles possèdent de durcir beaucoup les fibres textiles, en général.

Les gris au campêche et au sumac sont très brillants.

Le bleu marine est particulièrement remarquable par son aspect soyeux, il en est de même du bleu méthylène et du violet d'aniline.

M. Blondel a cherché à expliquer les modifications apportées par la teinture aux fibres de china-grass, par les différences d'aspect que ces fibres présentent, sous le microscope, lorsqu'elles ont été préalablement mouillées.

Le china-grass blanchi présente à la vue un aspect brillant comparable à la soie. Le peignage assouplit les fibres en les séparant et les étoffes tissées avec ce produit sont souples et brillantes. Si on les imprègne d'eau, de manière que leurs fibres en soient complètement pénétrées, qu'on sèche à l'étendage à une basse température, 25° à 30°, ces tissus deviennent durs et perdent une partie de leur brillant.

Si l'on examine au microscope l'une et l'autre de ces fibres, on remarque que les premières sont très transparentes et qu'elles présentent seulement quelques stries longitudinales. Si l'on superpose deux de ces fibres, de manière a ce qu'elles se croisent, sans trop les presser, on aperçoit parfaitement, au travers de la première, les plus fins détails de celle qui se trouve au-dessous.

Dans les secondes, au contraire, on observe une granulation particulièrement accentuée vers le centre, qui rend la fibre moins transparente. Cette granulation paraît composée de globules aqueux assez mobiles pour qu'une pression, exercée sur un point, les écarte longitudinalement. Sous l'action d'une plus forte pression, ces globules disparaissent et la fibre redevient transparente.

Après la teinture, on observe, suivant les conditions de séchage, les mêmes granulations sur lesquelles la pression agit, comme précédemment, en ramenant la transparence.

Pour les fibres teintes en couleurs minérales, comme le jaune de chrome, leur surface est toujours recouverte d'un dépôt pulvérulent qui agit sur la fibre en la rendant opaque et cause ainsi la perte du brillant.

Il résulte de ces observations que, pour conserver aux fibres de ramie le brillant et l'éclat qui leur sont propres, les opérations de la teinture devront être conduites de telle sorte que la matière colorante se trouve complètement combinée dans les pores de la fibre et non pas superficiellement à l'état de laque insoluble ; que ces fibres devront être séchées le plus complètement possible et enfin être soumises à une compression énergique, destinée à faire disparaître les granulations intérieures qui les rendent opaques.

Les applications de la ramie sont nombreuses à cause de sa grande solidité, de son brillant et de son prix qui est de beaucoup inférieur à celui du beau lin. Elle peut être utilisée pour obtenir toutes espèces de tissus depuis la plus fine batiste jusqu'aux étoffes les plus grossières, tels que tissus pour pantalons, tentures, velours, etc... On l'emploie également pour la fabrication des tulles et des dentelles. Elle s'associe parfaitement à la laine, soit à l'état de brins mêlés avec cette dernière avant la filature, soit à l'état de fils pour chaîne ou pour trame, ainsi qu'avec le lin avec lequel elle permet d'obtenir, à cause de son brillant, de très beaux effets de relief. Après avoir subi les opérations du gazage et du lustrage, elle s'allie parfaitement à la soie, soit comme chaîne, soit comme trame. Enfin citons encore, comme une de ses applications les plus importantes, son emploi pour la confection du fil à coudre, du cordonnet, de la passementerie, etc...

En raison de ses applications, la ramie sera donc toujours beaucoup plus employée à l'état de fil blanc, tel que

le livre la filature, qu'à l'état de fil teint et ce ne sera guère que dans ses emplois comme mélange avec la soie ou la laine qu'il sera utile de lui faire acquérir les diverses nuances exigées pour la confection de ces sortes de tissus.

Quoique connue depuis longtemps, ce n'est que depuis peu d'années que l'on commence à s'occuper sérieusement de la ramie en France. Le problème de la décortication des tiges est aujourd'hui résolu, plusieurs filatures se sont créées et les cultivateurs n'auront plus à craindre de ne pas trouver de débouché pour leurs produits.

Il est donc permis de supposer que, d'ici quelques années, la culture de la ramie aura pris, dans le Midi de la France et dans nos colonies, un développement considérable, qui sera pour ces pays une nouvelle source de travail et de richesse.

FIN

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

Acétate d'alumine..... 43
« de chrome..... 55
« de fer..... 49
« de plomb..... 60
Acétonitrate de chrome..... 55
Acide cachoutannique..... 343
« carthamique..... 355
« catéchique..... 341
« ellagotannique..... 69
« gallotannique..... 66
« morintannique..... 333
« morique..... 333
« quercitannique..... 68 et 335
« rosolique..... 183 et 187
« sulforicinique..... 53
« tannique..... 66
« « (de la noix de galle)..... 66
« « (de l'écorce de chêne)..... 68
« « (du dividivi)..... 69
« « (du gallon de Hongrie)..... 69
« « (des myrobolans)..... 69
Alizarine..... 84
« artificielle (fabrication)..... 86
« « (constitution)..... 89
« « (teinture)..... 96
« bleue..... 130
« « (constitution)..... 132
« « (teinture)..... 133
« brune..... 130
« commerciale (essai)..... 94
« pour rouge..... 89
« pour violet..... 88

Alnéine..... 357
Aluminate de soude..... 44
Alun..... 41
« de chrome..... 55
Amidoazobenzol..... 217
Amidoazodinaphtyle..... 220
Amyldiphénylamine..... 176
Aniline..... 137
Anilines commerciales..... 139
« (essai)..... 143
Anthracène..... 80
« (dosage)..... 81
« (matière colorantes dérivées de l')..... 84
Antichlores..... 16
Appareil à débouillir à basse pression..... 7
« « à haute pression..... 10
« à teindre..... 29
Auréosines..... 204
Aurine..... 183 et 185
Avelanède..... 63
Azoïques (couleurs)..... 216
Azurage..... 14
Azurine..... 186

B

Bablah..... 63
Benzols..... 77
» (essai)..... 78
Bistre au manganèse..... 365
Bixine..... 352
Blanchiment..... 1
« (acidulage)..... 13
« (chlorage)..... 11
« (lessivage)..... 7
Bleu d'aniline..... 169
« « (constitution)..... 177
« « (teinture)..... 178
« alcalin..... 172
« d'alizarine (voir alizarine bleue).....
« d'anthracène (voir alizarine bleue).....
« d'amyldiphénylamine..... 175
« d'azodiphényle..... 220

« de diphénylamine..... 173
« d'éthyldiphénylamine..... 175
« lumière..... 171
« de Lyon..... 169
« marine..... 172
« de méthyldiphénylamine..... 175
« méthylène..... 238
« « (teinture)..... 239
« de Prusse..... 367
« purifiés..... 170
« solubles..... 171
Bois de teinture..... 317
« « (essai)..... 319
« de Brésil..... 328
« « (teinture)..... 329
« de Campêche..... 321
« « (teinture)..... 324
« jaune..... 333
« « (teinture)..... 339
« rouge..... 328
« « (teinture)..... 329
« de Santal..... 330
« « (teinture)..... 331
Bordeaux..... 224
Brésiléine..... 329
Brésiline..... 328
Brun Bismarck..... 219
Brun phénylène..... 219
« « (teinture)..... 227
Brun de Vienne..... 150

C

Cachou..... 340
« (essai)..... 343
« (teinture)..... 345
« de Laval..... 348
Campêche (bois de)..... 321
« (teinture)..... 324
Carbures benzéniques..... 77
Carthame..... 355
Catéchine..... 341
Céruléine..... 212
« (constitution)..... 213

« (teinture)..... 214
Châtaignier (écorce et extrait de)..... 64
Chêne (écorce et extrait de)..... 64
Chlorure stanneux..... 59
Chrysaniline..... 149
Chrysoidine..... 218
« (teinture)..... 226
Chrysoine..... 222
Chrysoline..... 206
« (teinture)..... 208
Coccine..... 202
Colorimétrie..... 393
Coralline..... 183
« (teinture)..... 188
Cotons bruts (debouillage)..... 20
« (échiquetage)..... 20
« (nettoyage à sec)..... 19
« (préparation)..... 18
Couleurs artificielles (matières premières employées pour leur fabrication)..... 76
Couleurs azoïques..... 216
« « (teinture)..... 226
Cuve à teindre en noir d'aniline..... 260

D

Diméthylaniline..... 163
Diphénylamine..... 173
Dividivi..... 63

E

Écarlate..... 202 et 223
« de Biebrich..... 225
« « (teinture)..... 233
Écorce de châtaignier..... 64
« de chêne..... 64
« de palétuvier..... 65
« de québracho..... 64
Encollage..... 16
Eosine..... 197
« (constitution)..... 201
« (teinture)..... 204

« bleuâtre soluble à l'eau..... 202
« BN soluble à l'eau..... 202
« jaunâtre soluble à l'eau..... 200
« soluble à l'alcool..... 203
Éricine..... 357
Érythrine..... 203
Érythrosine..... 202
« (teinture)..... 206
Essoreuses..... 24
Éthyldiphénylamine..... 176
Extraits de bois de teinture..... 317
« « (essai)..... 319

F

Flavine..... 337
Flavopurpurine..... 94
Fleur de pêcher (teinture)..... 124
Fluorescéine..... 198
Fuchsine..... 147
« brune..... 149
« jaune..... 149
« (teinture)..... 156

G

Galléine..... 208
« (constitution)..... 209
« (teinture)..... 211
Gallons du Levant..... 63
Gaude..... 337
« (teinture)..... 339
Géorgine..... 150
Goudron de houille..... 76
Gousses d'Inde..... 63
Grenadine..... 150
Grenat de fuchsine..... 149
« de naphtylamine..... 274
Gris d'aniline..... 272
« à l'oxyde de fer..... 365
« au sulfure de mercure..... 363

H

Hélianthine..... 222
Hématéine..... 322
Hématine..... 322
Hématoxyline..... 322
Huiles tournantes..... 52

I

Indigo..... 276
« (caractères généraux)..... 283
« (classement commercial)..... 280
« (Bengale)..... 281
« (Caraque)..... 283
« (Guatemala)..... 282
« (Java)..... 280
« (Kurpah)..... 282
« (Madras)..... 282
« (Manille..... 282
« (Mexique)..... 283
« (Nouvelle-Orléans)..... 283
« (Oude)..... 282
« (cuves d')..... 299
« (cuve à la couperose)..... 300
« (cuve à l'acide hydrosulfureux)..... 305
« (cuve au zinc)..... 304
« (essai)..... 293
« (fabrication)..... 278
« (pieds sous bleu d')..... 313
« (plantes indigofères)..... 277
« (teinture)..... 310
« (teinture des cotons bruts)..... 315
« (remontage)..... 314
Indigotine..... 284
« artificielle..... 289
Indophénols..... 242
« (teinture)..... 245
Induline..... 220
« (teinture)..... 227
Isopurpurine..... 93

J

Jaune d'aniline 217
« de cadmium 362
« de chrome 359

K

Knoppern 62

L

Laveuse circulaire. 23
« Rietkly. 22
Libidivi 63
Lilas d'alizarine (teinture). 118
« sans huile (teinture). 121
Lutécienne 202
« (teinture) 206
Lutéoline 338

M

Machines et appareils employés en teinture. 22
Machines à laver 22
« à mordançer 27
« à secouer les écheveaux 37
Maclurine. 333
Mandarine 202
Matières astringentes. 61
« (leur emploi comme mordant) . . 72
Matières colorantes (essai) 369
« (essai par voie de teinture) 394
« (détermination de leur valeur commerciale) 393
« artificielles (réactions caractéristiques) 369
« d'aniline (essai) 395
« fixées sur coton (leur détermination). 395
« naturelles 276

« naturelles (réactions caractéristiques) 390
« minérales 359
Métadiamidoazobenzol 218
Métatoluidine 139
Méthylaniline 162
Méthyldiphénylamine 175
Mordants 40
« d'alumine 40
« « (leur fixation) 44
« de chrome. 54
« « (leur fixation). 57
« d'étain. 58
« de fer 49
« « (leur fixation) 49
« gras 51
« de plomb. 60
Mordorés d'alizarine (teinture) 123
Morin blanc. 333
« jaune. 333
Myrobolans 64

N

Naphtaline 79
Neb-neb..... 63
Nitroalizarine..... 125
« (teinture)..... 128
Noir d'aniline..... 247
« (cuve au)..... 264
« (procédé de teinture à chaud)..... 255
« (procédé de teinture à froid)..... 259
« (teinture des cotons bruts)..... 266
« au vanadium..... 263
Noix de galle 61
Nopaline..... 202

O

Orange d'alizarine..... 125
« (teinture)..... 128
Orange de chrome..... 359
Orangés..... 221

» N° I 222
» N° II 223
» N° III 222
» N° IV 222
» (teinture) 232
Orselline 223
Orthotoluidine 138
Oxymuriate d'étain 59

P

Palétuvier (écorce) 65
Palliacats d'alizarine (teinture) 123
Paratoluidine 139
Phénol 82
» (essai) 83
Phénylamine 137
Phloxine 202
» (teinture) 206
Phtaléines 195
Ponceau 221, 224, 226
» (teinture) 232
Primerose à l'alcool 203
Purpurine artificielle 95
Pyrolignite d'alumine 43
» de fer 49
» de plomb 60
Pyrosines 202

Q

Québracho 64
Quercitrin 335
Quercitron 335
» (teinture) 339

R

Ramie 405
» (caractères des fibres) 415
» (culture) 406
» (décortication) 409

» (dégommage) 412
» (teinture) 417
Résorcine 198
Rocelline 223
Rocou 351
» (essai) 353
» (teinture) 354
Rosanaphtylamine 220
Rosaniline 147
» (matières colorantes dérivées des) 137
» (constitution) 153
» (dérivés sulfoconjugués) 151
Rose d'alizarine (teinture) 117
» Bengale 202
» Bengale (teinture) 206
» de Magdala 220
» de naphtaline 220
Rouge d'Andrinople (teinture) 96
» (procédé de teinture décrit par Vitalis) 97
» (procédé de teinture aux huiles tournantes) 101
» (procédé de teinture à l'acide sulforicinique) 110
Rouge français 223
Rouille à l'oxyde ferrique 363
Rubéosines 204

S

Saflor 355
Safranine 233
» (teinture) 236
Safranum 355
» (teinture) 356
Safrosine 202
Santal 331
» (bois de) 330
Santaline 330
Séchoirs 32
» à air chaud 33
» à air libre 32
» Tulpin 35

R. UNIVERSITÀ DI TORINO Gabinetto di Chimica

» pour cotons bruts 37
Sous-acétate de plomb 60
Stannate de soude 59
Sulfate d'alumine 41
» de fer 49
Sulforicinate d'ammoniaque. 53
Sulfures organiques (cachou de Laval) 348
Sumac. 62

T

Tannin (acide tannique). 66
» (dosage). 70
» (son emploi comme mordant). 72
Tétrabromofluorescéine sodium 200
Tétraiodofluorescéine sodium 202
Tétrazoïques (composés). 225
Toluidines. . . . . 137 et 138
» commerciales 139
Tropéolines 221

V

Vallonée. 63
Vaporiser (cuve à) 112
Vert d'aniline. 179
» » (teinture). 182
» d'essence d'amandes amères 189
» à l'iode. 180
» à l'indigo 315
» malachite 189
» » (constitution). 191
» » (teinture) 193
» méthylaniline 181
» Victoria. 189
Vésuvine 219
Violet d'aniline 160
» » (teinture). 168
» d'alizarine (teinture) 118
» » (teinture sans huile) 121
» benzylé. 167

» Hofmann 161
» méthylaniline. 164
» » (constitution) 167
» » (dérivés sulfoconjugués) 166

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO
ISTITUTO DI CHIMICA FARMACEUTICA e TOSSICOLOGICA

Laval, Imprimerie et Stéréotypie E. JAMIN, rue de la Paix, 41

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, EDITEUR
Paris, 15, *rue des Saints-Pères*. — *Liège*. 19, *rue Lambert-Lebègue*

Aide-mémoire de tissage.

Aide-mémoire pratique de tissage mécanique et en particulier du tissage du coton. Notions sur la composition et la décomposition des tissus. Analyse des tissus fondamentaux. Formules, renseignements usuels, données pratiques sur toutes les opérations du tissage. Règlage des machines. Etablissement des prix de revient, etc., etc., par Paul Dupont, sous-directeur de l'Ecole de filature et de tissage mécanique de Mulhouse, et Victor Shlumberger, manufacturier. Un joli volume in-12 cartonné avec figures dans le texte et 4 planches. 5 fr.

L'Indicateur et son diagramme.

L'Indicateur du travail et du fonctionnement des machines à piston, à vapeur, à gaz, etc., et son diagramme, par Moritz, Ritter von Pichler, traduit par R. Seguela, ancien élève de l'Ecole polytechnique, inspecteur au chemin de fer du Nord, suivi de la théorie et de l'emploi du planimètre d'Ameter, des principes de la construction des indicateurs différentiels et de la description de ces appareils, un volume grand in-8 avec 46 figures dans le texte. 5 fr.

Corps gras.

Corps gras. Huiles, graisses, beurres, cires, par A. Renard, 1 volume in-8. 6 fr.

Manipulations chimiques.

Traité théorique et pratique des manipulations chimiques, par Renard. 1 volume in-8, avec 51 planches. 10 fr.

Tissage.

Cours de tissage, professé à la Société industrielle d'Amiens, par Edouard Gand, professeur à l'Ecole industrielle d'Amiens. 3 gros volumes grand in-8, avec planches, tableaux et nombreuses figures dans le texte. 60 fr.

La Ramie.

Etude sur la Ramie. Etat actuel de l'exploitation de cette fibre en France et à l'étranger, par Renouard, brochure gr. in-8. 2 fr.

Exposition de 1878.

Etude sur les machines nouvelles de la filature et du tissage à l'Exposition universelle de 1878, par Ed. Simon, ingénieur civil, membre des jurys, brochure in-8, avec planches. 4 fr.

Exposition de 1878.

Description des machines et appareils ayant rapport à l'industrie textile, par Paul Sée, ingénieur, ancien directeur de filature et de tissage, professeur à l'Institut industriel de Lille. Un volume in-8 et un atlas in-4 de 36 planches. 18 fr.

Arts textiles.

Etudes sur les arts textiles à l'Exposition universelle de 1867, par Alcan. 1 volume in-8 et 1 atlas in-4 de 25 planches doubles. 30 fr.

Peignage et Filature du Lin.

Etude sur le peignage mécanique du lin et les machines de préparation de la filature du lin, par A. Renouard fils, ingénieur civil, filateur et fabricant de toiles à Lille, et Paul Goguel, professeur de filature à l'Institut industriel du Nord. 1 vol. gr. in-8 jésus, avec 12 planches et 52 gravures sur bois. 13 fr.

Laval. — Imp. et stér. E. Jamin, rue de la Paix. 41.